

# **Polymeranaloge Carbanilierung von Cellulose**

**Beiträge zur Methodenentwicklung und Untersuchung von Depolymerisations-  
prozessen**

DISSERTATION

Zur Erlangung des akademischen Grades  
Doctor rerum naturalium  
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt  
der Fakultät Forst-, Geo- und Hydrowissenschaften  
der Technischen Universität Dresden

von

Diplom-Lebensmittelchemiker Martin Fischer  
geboren am 22.04.1973 in Dresden

Gutachter: Prof. Dr. K. Fischer  
Prof. Dr. H. Koch  
Prof. Dr. A. Potthast

Tag der Prüfung: 25. Oktober 2004

## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung und Zielstellung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Cellulose</b>	<b>5</b>
2.1	Struktur und Eigenschaften von Cellulose	5
2.2	Reaktivität und Zugänglichkeit von Cellulose	6
2.3	Aktivierung von Cellulose	7
2.4	Abbau von Cellulose	8
<b>3</b>	<b>Cellulosecarbanilat</b>	<b>14</b>
3.1	Physikalische Eigenschaften	14
3.2	Chemische Eigenschaften	16
3.3	Synthese und Analytik von Cellulosecarbanilaten	17
3.3.1	Reaktion von Isocyanaten mit Cellulose, Nebenreaktionen	17
3.3.2	Synthese von Cellulosecarbanilaten - Literaturübersicht	19
<b>4</b>	<b>Polymeranalytik</b>	<b>30</b>
4.1	Größenausschlußchromatographie	30
4.2	Bestimmung von Molmassen und Trägheitsradien von Homopolymeren	31
4.3	Bestimmung von Molmassenverteilungen und Mittelwerten der Molmasse	37
4.4	Untersuchung verzweigter Makromoleküle	38
<b>5</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>42</b>
5.1	Kenngrößen der Ausgangs-Cellulosen	42
5.2	Einfluß von Vorbehandlung und Voraktivierung auf die Reaktivität von Cellulose bei der Carbanilierung	43
5.2.1	Carbanilierung in DMSO	44
5.2.2	Carbanilierung in Pyridin	46
5.2.3	Carbanilierung in Pyridin-LiClO <sub>4</sub>	47
5.2.4	Carbanilierung in DMF, DMAc und DMAc-LiCl	49
5.2.5	Zusammenfassung	50
5.3	Reinigung der Carbanilate	51
5.4	Carbanilierung von Cellulose und Analyse mittels SEC-MALLS	54
5.4.1	Synthesen von CTC in Pyridin	55
5.4.2	Synthesen von CTC in Pyridin-LiClO <sub>4</sub> und DMAc-LiCl	65
5.4.3	Synthesen von CTC in DMSO	67

5.5	Identifizierung von Dimethylsulfonium-Ionen	73
5.5.1	Das System DMSO / Phenylisocyanat	74
5.5.2	Das System DMSO / Phenylisocyanat / Chloressigsäure	76
5.5.3	Das System DMSO / Phenylisocyanat / Trichloressigsäure	82
5.5.4	Das System DMSO / Phenylisocyanat / Trifluoressigsäure	84
5.5.5	Das System DMSO / Phenylisocyanat / Trichloressigsäure / Trifluoressigsäure	85
5.5.6	Zusammenfassung	85
5.6	Untersuchungen zur Oxidation an Modellsystemen	86
5.6.1	Herstellung des O-Benzyl-formaldehydoximes	88
5.6.2	Untersuchungen zur Oxidation von Methanol im System DMSO / Isocyanat / Carbonsäure	91
5.6.3	Zusammenfassung	94
5.7	Identifizierung freier Carbonylgruppen an CTC	95
5.7.1	Markierungsversuche mit CCOA	95
5.7.2	Umsetzungen von Glucosepentacarbanilat mit O-Benzylhydroxylamin	102
5.7.3	Untersuchungen zur Bildung von Endioldicarbanilaten	103
5.7.4	Zusammenfassung	108
5.8	Abhängigkeit der Trägheitsradien vom Molekulargewicht der CTC	109
5.8.1	Molekülkontraktionen und Langkettenverzweigungen in DMSO-Medien präparierter CTC	109
5.8.2	Molekülsoziationen bei Cellulosecarbanilaten	118
5.9	Untersuchung der Depolymerisation an Modellsubstanzen	121
5.10	Ursachen der Depolymerisation bei der Derivatisierung von Cellulose	123
5.10.1	Depolymerisation bei der Carbanilierung in DMSO	123
5.10.2	Depolymerisation bei der Carbanilierung in Pyridin	132
5.10.3	Depolymerisation bei der Nitrierung von Cellulose	133
5.11	Standardmethode zur Carbanilierung von Cellulose	134
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>135</b>
<b>7</b>	<b>Experimentelles</b>	<b>142</b>
7.1	Instrumentelle Analytik	142
7.2	Spezielle Methoden und Experimente	145
7.2.1	Analytik, Modifizierung und Derivatisierung von Cellulose	145
7.2.2	Weitere Methoden und Versuche	152
7.3	Synthesen und Stoffdaten	153

<b>8</b>	<b>Anhang</b>	<b>161</b>
8.1	Polymeranalytische Parameter von Celluloseproben und Cellulosederivaten	161
8.2	Strukturbestimmung der Endioldicarbanilate mittels 2D-NMR	163
<b>9</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>167</b>

## Verzeichnis der Abkürzungen und Symbole

2,4,6-TMPG	2,4,6-Trimethyl- $\beta$ -D-phenylglucopyranosid
2,3,4-TMPG	2,3,4-Trimethyl- $\beta$ -D-phenylglucopyranosid
A <sub>2</sub>	2. Virialkoeffizient
ACE	Anhydrocellobiose-Einheit(en)
AcOH	Essigsäure
AGE	Anhydroglucose-Einheit(en)
APCI	<u>a</u> tmospheric <u>p</u> ressure <u>c</u> hemical <u>i</u> onization
B3LYP	Becke Lee Yang Parr, DFT-Rechenmethode
BET	Brunauer-Emmett-Teller-Verfahren
BnONH <sub>2</sub>	O-Benzylhydroxylamin
BnON=CH <sub>2</sub>	(O-Benzyl)-formaldehydoxim
c	Konzentration (w/v)
c*	Überlappungskonzentration
COSY	<sup>1</sup> H- <u>c</u> orrelation <u>s</u> pectroscopy
CP/MAS	Kreuzpolarisation und Rotation um den magischen Winkel ( <u>c</u> ross <u>p</u> olarization – <u>m</u> agic <u>a</u> ngle <u>s</u> pinning)
CTA	Cellulosetriacetat
CTC	Cellulosetricarbanilat
CTN	Cellulosetrinitrat
D	charakteristische Dimension
DABCO	1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan
DBN	1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en
DC	Dünnschichtchromatographie
DCC	<i>N,N'</i> -Dicyclohexylcarbodiimid
d <sub>f</sub>	fraktale Dimension
DEPT	<u>d</u> istortionless <u>e</u> nhancement <u>b</u> y <u>p</u> olarization <u>t</u> ransfer
Dioxan	1,4-Dioxan
DMA	<i>N,N</i> -Dimethylanilin
DMAc	<i>N,N</i> -Dimethylacetamid
DMAP	4- <i>N,N</i> -Dimethylaminopyridin
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
dn/dc	Brechungsindexinkrement
DP	durchschnittlicher Polymerisationsgrad ( <u>d</u> egree of <u>p</u> olymerisation)
DS	Substitutionsgrad ( <u>d</u> egree of <u>s</u> ubstitution)
EA	Elementaranalyse

ention.	entionisiert
em.	Emission bei der Fluoreszenzspektroskopie (emission)
ES	Eukalyptus-Sulfitzellstoff
exc.	Anregung bei der Fluoreszenzspektroskopie (excitation)
Fp	Schmelzpunkt
FS	Fichten-Sulfitzellstoff
g	Kontraktionsfaktor
Gy	Kurzzeichen für Gray, Einheit für die Energie-Dosis D, die durch ionisierende Strahlung übertragen wird: 1 Gray = 1 J / kg
H-Brücken	Wasserstoffbrückenbindungen
HMBC	h-detected <u>h</u> eteronuclear <u>m</u> ultiple <u>b</u> ond <u>c</u> onnectivity
HMQC	<u>h</u> eteronuclear <u>m</u> ultiquantum <u>c</u> oherence
HSQC	<u>h</u> eteronuclear <u>s</u> ingle <u>q</u> uantum <u>c</u> oherence
IR	Infrarot
Keto-AGE	Anhydro- $\beta$ -D-ribo-hex-3-ulose- und Anhydro- $\beta$ -D-arabino-hex-2-ulopyranosid-Einheiten (in Cellulose-Molekülen)
Kp	Siedepunkt
LALLS	Kleinwinkel-Laserlicht-Streuung (low <u>a</u> ngle <u>l</u> aser <u>l</u> ight <u>s</u> cattering)
LC-MS	Flüssigchromatographie und massenspektrometrische Detektion (liquid <u>c</u> hromatography <u>m</u> ass <u>s</u> pectrometry)
LKV	Langkettenverzweigung
LM	Lösungsmittel
LMA	Lösungsmittel-Austausch
LS	Lichtstreuung
MALLS	Vielwinkel- Laserlicht-Streuung ( <u>m</u> ulti <u>a</u> ngle <u>l</u> aser <u>l</u> ight <u>s</u> cattering)
MC	Methylcellulose
MCA	Monochloressigsäure
MCAA	Monochloressigsäureanhydrid
M <sub>n</sub>	zahlenmittlere Molmasse
M <sub>w</sub>	gewichtsmittlere Molmasse
MWD	Molmassenverteilung ( <u>m</u> olecular <u>w</u> eight <u>d</u> istribution)
n	Brechungsindex
n <sub>0</sub>	Brechungsindex des LM (LS- und RI-Detektion)
n.b.	nicht bestimmt
NELC	flüssigchromatographische Methoden, die nicht nach dem Größenausschlußprinzip funktionieren ( <u>N</u> on <u>E</u> xclusion <u>L</u> iquid <u>C</u> hromatography)
NMI	N-Methylimidazol
P <sub>w</sub>	Polymerisationsgrad, Gewichtsmittel

$P_n$	Polymerisationsgrad, Zahlenmittel
PhNCO	Phenylisocyanat
PTFE	Polytetrafluorethylen (Teflon)
Py·TFA	Pyridiniumtrifluoracetat
$q$	Streuvektor der LS
$R_g$	Trägheitsradius, Abkürzung für $\sqrt{\langle R_g^2 \rangle}$
$R_h$	hydrodynamischer Radius
RI	Refraktionsindex
RT	Raumtemperatur
SEC	Gelpermeationschromatographie oder Größenausschluß-Chromatographie ( <u>s</u> ize <u>e</u> xclusion <u>c</u> hromatography)
SET	Ein-Elektronen-Übertragung ( <u>s</u> ingle <u>e</u> lectron <u>t</u> ransfer)
SIM	Einzelionen-Modus ( <u>s</u> ingle <u>i</u> on <u>m</u> ode)
TAA	Tri- <i>n</i> -amylamin
TCA	Trichloressigsäure
TEA	Triethylamin
TFA	Trifluoressigsäure
TFAA	Trifluoressigsäureanhydrid
THF	Tetrahydrofuran
TMC	Trimethylcellulose
UK	universelle Kalibrierung, Universalkalibrierung
UV	Ultraviolett
$V_e$	Elutionsvolumen
$V_0$	Zwischenkornvolumen
Vol.	Volumenanteile
$v/v$	Volumen pro Volumen
$w/v$	Masse pro Volumen
$\delta$	chemische Verschiebung
$[\eta]$	Grenzviskositätszahl (intrinsische Viskosität)
$\lambda$	Wellenlänge
$\lambda_0$	Wellenlänge im Vakuum / Wellenlänge von Primärstrahlung (LS)
$\pi$	osmotischer Druck

### Konstanten

$N_L$	$= 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	(AVOGADROsche Konstante)
$R$	$= 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	(molare Gaskonstante)

## 1 Einleitung und Zielstellung<sup>1, 2</sup>

Cellulose ist hinsichtlich Menge und Verbreitung das häufigste und bedeutendste Biopolymer. Sie ist Hauptbestandteil der Gerüstsubstanz pflanzlicher Zellwände sowie des Mantels der Manteltiere (Tunikaten) und wird auf der Erde jährlich in einer Menge von ungefähr 1,3 Milliarden Tonnen gebildet. Damit ist sie der bedeutendste nachwachsende Rohstoff, welcher biologisch vollständig abgebaut wird.

Von allen in der Natur vorkommenden Polymeren gehört Cellulose zu den vom Menschen am frühzeitigsten genutzten. Cellulose wird hauptsächlich für die Herstellung von Papier und Chemiezellstoff eingesetzt, letzterer wird zu Fasern und zu unterschiedlichen Derivaten verarbeitet. Diese werden vorwiegend durch Veresterung oder Veretherung erhalten.

Aufgrund der breiten Streuung der Eigenschaften von Cellulose-Materialien spielt ihre Analytik eine wichtige Rolle für die Beurteilung ihrer Verarbeitbarkeit sowie von Produkteigenschaften. So sind Cellulose-Proben stets polydispers, und sowohl DP als auch Molmassenverteilungen (MWD) variieren stark. Zudem können wechselnde Mengen an Begleitsubstanzen (Lignin und Hemicellulosen) sowie Verunreinigungen wie Schwermetalle (z.B. Eisen, Mangan, Kupfer) und Kieselsäure enthalten sein.

Cellulosederivate sind prinzipiell für eine polymeranalytische Charakterisierung der Ausgangs-Cellulosen geeignet, weil sie im Gegensatz zu diesen meist in gängigen organischen Lösungsmitteln löslich sind. Voraussetzung für die Bestimmung von polymeranalytischen Parametern wie mittleren Molmassen ( $M_w$ ,  $M_n$ ) bzw. mittleren Polymerisationsgraden ( $P_w$ ,  $P_n$ ) oder MWD durch die Analyse der Derivate ist allerdings der polymeranaloge Verlauf der Synthese sowie die vollständige Wiederfindung der Ausgangs-Proben. Als polymeranalog werden in dieser Arbeit nur solche Umwandlungen bezeichnet, welche ohne Depolymerisation der Polymermoleküle ablaufen.<sup>3</sup>

Cellulosederivate, die für die Bestimmung polymeranalytischer Parameter von Cellulose seit längerem verwendet werden, sind Cellulosetrinitrat (CTN) und Cellulosetricarbanilat (CTC), für welche unterschiedliche Präparationsmethoden publiziert worden sind (CTN, <sup>4-8</sup> CTC <sup>8-21</sup>). Die Ergebnisse der einzelnen Studien sind jedoch bei weitem nicht einheitlich und die bereits bekannten Synthesemethoden bisher nur unzureichend entwickelt und überprüft,<sup>19</sup> was sich auch in den Ergebnissen eines Ringversuches aus dem Jahr 1999 widerspiegelt. Trotz Anwendung moderner Verfahren für die Analytik der Celluloseproben bzw. der daraus hergestellten Derivate CTC und CTN wurden durch die Teilnehmer stark unterschiedliche polymeranalytische Parameter für die einzelnen Cellulose-Proben ermittelt. So betrug die Spannweite der bestimmten mittleren  $M_w$  etwa 80 %.<sup>22</sup> Dies zeigt, dass man von einer zuverlässigen polymeranalogenen Derivatisierung von Cellulose-Materialien mit den im Rundversuch



angewandten Methoden der Nitrierung, Carbanilierung und Direktlösung in DMAc-LiCl noch weit entfernt war.

Während seit einiger Zeit keine Arbeiten zu den Präparationsmethoden der Carbanilierung und Nitrierung mehr erschienen sind, war die Direktlösung von Cellulose in DMAc-LiCl in neuerer Zeit verstärkt Gegenstand von Untersuchungen,<sup>23-26</sup> wobei Abbauprozesse identifiziert und verbesserte Methoden zum Löseprozess erarbeitet werden konnten.<sup>23, 24</sup> Daneben sind auch Grenzen der Direktlösung sichtbar geworden, wenn ausschließlich mit für polymeranalytische Zwecke akzeptablen, milden Lösemethoden gearbeitet wird. So können bestimmte Zellstoffe nur unvollständig oder aber nicht molekulardispers gelöst werden, insbesondere bei hohen Molmassen oder in Gegenwart von Fremdstoffen wie Hemicellulosen und Lignin.<sup>26, 27</sup>

Bei der Carbanilierung von Cellulose bestehen noch immer große Probleme bei der polymeranalogen Derivatisierung, und die stattfindenden Depolymerisationsprozesse sind noch unbekannt, ebenso wie Maßnahmen zu ihrer Unterdrückung. So setzten einige Autoren als Lösungsmittel ausschließlich DMSO ein,<sup>16, 20</sup> während andere beim Vergleich der  $P_w$  in Pyridin und DMSO präparierten CTC einen (stärkeren) Abbau in DMSO feststellten.<sup>17-19</sup> Darüber hinaus gibt es Befunde einer langsam ablaufenden Depolymerisation von Cellulose bei Verwendung von Pyridin als Reaktionsmedium.<sup>7</sup>

Bei der Nitrierung von Cellulose nach den bislang publizierten Methoden<sup>4-7</sup> wurde teils Kettenabbau in unterschiedlicher, teils drastischer Höhe gefunden.<sup>7</sup> Allerdings bietet die Nitrierung einige prinzipielle Vorteile gegenüber Carbanilierung und Direktlösung in DMAc-LiCl. Einerseits ist es möglich, auch aus ungebleichten Zellstoffen vollständig lösliche Nitrate herzustellen, und andererseits werden bei der Nitrierung gleichmäßig substituierte Produkte erhalten, weil es sich um eine Gleichgewichtsreaktion handelt.<sup>4</sup> Eigenschaften, wie z.B. das Brechungsindexinkrement ( $dn/dc$ ), sind damit vom Polymerisationsgrad unabhängig, was sich positiv auf die Güte der Ermittlung polymeranalytischer Parameter auswirkt.

Die Carbanilierung hat gegenüber der Nitrierung und der Direktlösung in DMAc-LiCl einige wichtige Vorteile. So werden chemisch sehr stabile Derivate erhalten, was eine gute Lagerfähigkeit mit sich bringt.<sup>10</sup> Demgegenüber besteht bei der Lagerung von Nitraten die Gefahr allmählicher autokatalysierter Denitrierung sowie von hydrolytischem und oxidativem Abbau. Bei der Lagerung von in DMAc-LiCl gelöster Cellulose ist ein allmählicher hydrolytischer Abbau festzustellen.<sup>28</sup>

Bei der Tricarbanilierung wird eine Vermehrung der Polymermasse um den Faktor 3,204 erreicht (1,833 bei der Nitrierung), und CTC besitzen in THF ein über doppelt so großes  $dn/dc$  im Vergleich zu CTN, wodurch sowohl die RI- als auch die Lichtstreu-Detektion deutlich sensitiver werden. Dies ist insbesondere für die Charakterisierung kurzkettiger Anteile mittels SEC-MALLS von Vorteil. Die bei gleicher Mole-

külmasse größeren hydrodynamischen und Trägheitsradien der Nitrate (im Vergleich zu CTC) wirken sich wegen der dadurch besseren Auftrennung mittels SEC günstig auf die Charakterisierung kurzkettiger Anteile aus.

Alternativ zur Konzentrationsbestimmung mittels RI läßt sich die Konzentrationsbestimmung bei Carbanilaten und Nitraten auch mittels UV-Detektion vorgenommen werden, wodurch eine weitere Steigerung der Empfindlichkeit möglich ist. Im Fall der Carbanilate bietet sich aufgrund der UV-Absorption auch die Möglichkeit der multiplen Detektion in Kombination mit der SEC zur Analytik partiell substituierter Cellulosederivate mit UV-inaktiven Funktionalitäten an. Nach vollständiger Substitution der freien Hydroxylgruppen (z.B. von Cellulosealkylethern und -estern) wird so der DS in Abhängigkeit von der Größe der Makromoleküle zugänglich. Bei der Carbanilierung besteht dabei keine Gefahr der Abspaltung von Primärsubstituenten,<sup>9, 10</sup> was bei der Nitrierung zumindest im Fall der Celluloseester nicht gegeben ist.

Die Carbanilierung von Cellulose bietet somit die Möglichkeit, bei Entwicklung einer Methode zur polymeranalogen Derivatisierung, Cellulose und auch Cellulosederivate auf vorteilhafte Weise polymeranalytisch zu charakterisieren. Sie vereint eine Reihe von Vorzügen gegenüber Nitrierung und Direktlösung, was die hauptsächliche Motivation für die in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Untersuchungen zur Carbanilierung von Cellulose war.

Die Zielstellung der vorliegenden Arbeit umfaßt daher in erster Linie die Ermittlung der Ursachen für die Polymerabbaureaktionen, wie sie für alle bisher als Reaktionsmedien eingesetzten Lösungsmittel festgestellt wurden. Aus dem Verständnis dieser unerwünschten Prozesse sind Maßnahmen zur Verhinderung der Polymerabbaureaktionen abzuleiten. Zur Zielstellung gehörte weiterhin die Erarbeitung verbesserter Methoden zur Vorbehandlung und Voraktivierung von Cellulose-Proben vor der Carbanilierung, um so zur vollständigen Umsetzung der Ausgangs-Cellulosen zu gelangen und die möglichst milde Derivatisierung zu erreichen. Auf diese Weise soll ein optimales Verfahren zur Darstellung von CTC erarbeitet werden.

Zusätzlich soll geprüft werden, ob eine Derivatisierung der in Cellulose enthaltenen Carbonylgruppen mit entsprechenden Reagenzien auch an den Cellulosecarbanilaten möglich ist.

#### Anmerkungen:

- Um die Lesbarkeit des Textes zu verbessern, wurde von der durchgehenden Bezeichnung oxidierte Anhydroglucose-Einheiten (AGE) der Cellulose mit systematischen Namen abgesehen. AGE, welche durch Oxidation eine Keto- oder Aldehyd-Gruppe tragen, werden mit Keto-, Aldehyd- bzw. allgemein mit Carbonyl-AGE

bezeichnet, solche mit Carboxylgruppen als Carboxyl-AGE. Gegebenenfalls wird das oxidierte Kohlenstoff-Atom bezeichnet (z.B. 2-Keto-AGE).

- In der vorliegenden Arbeit werden anstelle von Molekulargewichten ( $M$ ,  $M_w$ ,  $M_n$ ) Polymerisationsgrade ( $P$ ,  $P_w$ ,  $P_n$ ) betrachtet, wodurch Parameter verschiedener Cellulosederivate und von Cellulose direkt miteinander verglichen werden können. Durch Auswertung von Mittelwerten für das Molekulargewicht bzw. Polymerisationsgrade werden außerdem Messungen unter Verwendung von Säulensätzen unterschiedlicher Trennleistung miteinander vergleichbar, weil die mittels MALLS- / RI-Detektion bestimmten Mittelwerte im Gegensatz zu MWD von der Güte der SEC-Trennung unabhängig sind.
- Die Angabe chemischer Verschiebungen von NMR-Signalen erfolgt stets in [ppm].

## 2 Cellulose

### 2.1 Struktur und Eigenschaften von Cellulose<sup>2, 29</sup>

Cellulose ist das  $\beta$ -1,4-Polyacetal von Cellobiose (4-O- $\beta$ -D-Glucopyranosyl- $\beta$ -D-glucopyranosid) mit der formalen Bruttozusammensetzung  $(C_6H_{10}O_5)_n$ . Die Zusammensetzung realer Cellulose-Proben weicht hiervon ab, wenn oxidierte Anhydroglucoseeinheiten (AGE) enthalten sind oder ihnen Reste von Hemicellulosen und Lignin anhaften.

Cellulose ist in Wasser und allen reinen organischen LM unlöslich, zeigt jedoch Quellung in polaren LM. Sie ist unschmelzbar und zersetzt sich ab etwa 180 °C.

Der durchschnittliche Polymerisationsgrad (DP) natürlich vorkommender Cellulose ist größer als 10.000, wobei absolute Werte aufgrund der Einbettung in die natürlichen Ausgangsmaterialien nicht zugänglich sind. Der DP technisch gewonnener Cellulose-Materialien liegt aufgrund von Abbau-Prozessen bei der Herstellung zwischen 800 bis 3.000.<sup>30</sup> Diese Cellulose-Materialien sind polydispers, d.h. uneinheitlich in Bezug auf die Kettenlängen ihrer Moleküle, und daher durch eine Molmassenverteilung (MWD) gekennzeichnet.

Die teilweise Kristallinität der Cellulose liegt in der Existenz von intra- und intermolekularen Wasserstoff-Brückenbindungen begründet. Es sind mehrere Kristallmodifikationen (I, II, III und IV) bekannt, wovon die Typen I und II die wichtigsten sind. Cellulose II, die thermodynamisch stabile Form der Cellulose, wird z.B. durch Behandlung von nativer Cellulose (Cellulose I) mit Natronlauge bestimmter Konzentration und anschließendem Regenerieren oder auch durch das Regenerieren von Cellulose aus ihren Lösungen erhalten.<sup>31, 32</sup>

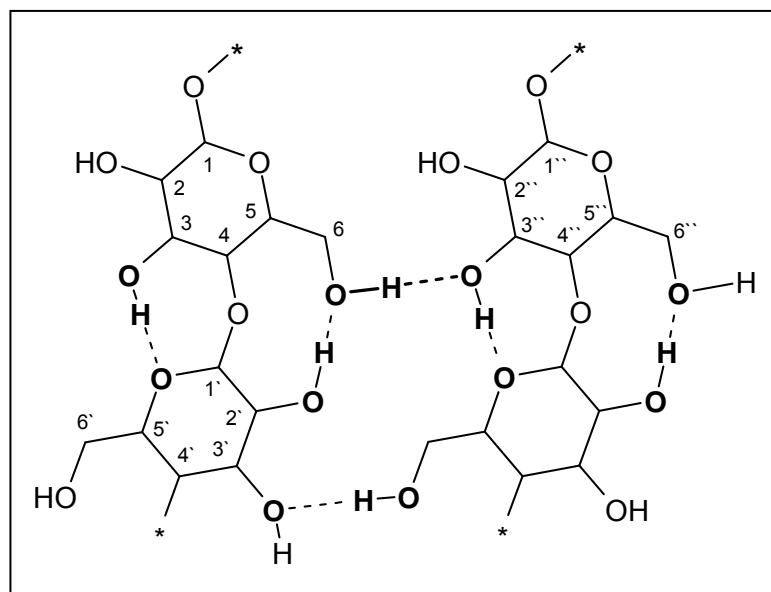
Bei Cellulose I bestehen zwischen den benachbarten AGE einer Kette intramolekulare Wasserstoff-Brücken-Bindungen, so zwischen den 3-OH-Gruppen und den Ring-sauerstoff-Atomen der Nachbar-AGE (AGE') sowie vermutlich auch zwischen den 6-O-Atomen und den 2'-OH-Gruppen (**Abb. 2.1.1**).<sup>33</sup> Die Folge ist die Behinderung der freien Drehbarkeit der glycosidischen Bindungen und eine daraus resultierende lineare Versteifung der Makromoleküle. Diese Kettensteifigkeit begünstigt die Aggregation von Cellulose-Ketten, welche durch intermolekulare Wasserstoff-Brücken, insbesondere zwischen den 6-OH-Gruppen und den 3''-O-Atomen paralleler Ketten fixiert wird (**Abb. 2.1.1**).

Es wird auch ein Wasserstoffbrücken-System diskutiert, welches keine intramolekulare H-Brücke zwischen den 6-O-Atomen und den 2'-OH-Gruppen, dafür jedoch eine intermolekulare Brücke zwischen den 6-OH-Gruppen und den 4''-O-Atomen benachbarter 002-Ebenen der Kristallite postuliert.<sup>34</sup>

Es resultiert ein zweiphasiges Netzwerk bestehend aus Kristalliten, welche in eine

amorphe Matrix eingebettet sind. Der Länge der Makromoleküle (z.B. ca. 5  $\mu\text{m}$  für  $\text{DP}=10.000$ )<sup>30</sup> stehen Längen der Kristallite von z.B. 10 bis über 20 nm gegenüber (20 bis >40 AGE), so daß Abschnitte der Cellulose-Ketten Bestandteile unterschiedlicher Kristallite und amorpher Bereiche zugleich sein müssen. Damit begründet sich die fibrilläre Struktur der Cellulose-Fasern, was anschaulich mit dem Fransenfibrillen-Modell beschrieben wird.

Die Faserstruktur wird durch das Vorhandensein von Poren, ihre Größen und Formen mitbestimmt. Das Porensystem bildet die innere Oberfläche und zeigt sich besonders veränderlich in Quellungs- und Trocknungsprozessen.



**Abb. 2.1.1** Intra- und intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen in Cellulose I (\* - Cellulosekette)<sup>33</sup>

## 2.2 Reaktivität und Zugänglichkeit von Cellulose

Für heterogene Umsetzungen von Cellulose gilt, daß sich durch die Einbindung der cellulosischen Hydroxylgruppen in das Wasserstoffbrückensystem Unterschiede in den Reaktionsgeschwindigkeiten der reagierenden Gruppen im Vergleich zu isolierten Molekülketten ergeben. So findet man bei Substitutionsreaktionen in heterogener Phase eine Reaktivität der OH-Gruppen in der Reihenfolge:  $\text{OH-2} \approx \text{OH-3} > \text{OH-6}$ , während die primäre Hydroxylgruppe bei Umsetzungen in homogener Phase reaktiver ist als die beiden sekundären OH-Gruppen.<sup>35</sup>

Für das Reaktionsverhalten von Cellulose-Materialien bei heterogenen Umsetzungen oder auch Löseprozessen ist jedoch vor allem die Verfügbarkeit der reaktiven Gruppen für die Reaktionspartner oder LM von Bedeutung. Diese Verfügbarkeit ist durch ihre Lokalisation im Cellulose-Material bestimmt und wird als Zugänglichkeit be-

zeichnet. Sie ist vor allem durch die Dichte des Wasserstoffbrückensystems, die übermolekulare Struktur der Fibrillen und die Beschaffenheit des Porensystems bestimmt.

Abgesehen von rein topochemischen Reaktionen sind Umsetzungen von Cellulose in heterogener Phase durch einen allmählichen Aufschluß der initial völlig unterschiedlich zugänglichen reaktiven Gruppen gekennzeichnet, was zu einer fortlaufenden Änderung der Zugänglichkeit der verbleibenden reaktiven Gruppen während der Reaktion führt. Die fortschreitende Quellung und Auflösung erreicht immer neue Anteile des Materials, wodurch sich der Zustand des Porensystems allmählich wandelt. Die Zugänglichkeit der reaktiven Gruppen ist somit nicht allein durch die Kenntnis der Ausgangsstruktur von Celluloseproben bestimmt, sondern auch durch die einwirkenden LM und Reaktanden.<sup>36</sup>

Bei Umsetzungen von Celluloseproben in heterogenen Systemen werden somit gewöhnlich keine konstanten Reaktionsgeschwindigkeiten für die nacheinander reagierenden Probenanteile gefunden, und die maximal erreichbaren Umsätze sind nicht zwangsläufig gleich den theoretisch erreichbaren, weshalb der Begriff der Reaktivität für die Umsetzung von Cellulose in der vorliegenden Arbeit in erweiterter Form gebraucht wird. So wird unter der Reaktivität einer Celluloseprobe für gegebene Reaktionsbedingungen sowohl die Reaktionsgeschwindigkeit als auch der maximal erreichbare Umsatz verstanden, was eine Abweichung von der streng kinetischen Definition bedeutet.

### 2.3 Aktivierung von Cellulose

Um gleichmäßig derivatisierbare Cellulosematerialien zu erhalten und hohe Umsetzungsgrade zu erreichen, bietet sich die Auflösung in guten LM, welche eine molekulare Dispersion ermöglichen, und die nachfolgende Ausfällung an. Als Cellulose-Aktivierung wird dagegen die Lockerung der supramolekularen Struktur unter prinzipiellem Erhalt der Ausgangsstruktur bezeichnet. Aktivierung wird durch die Öffnung oder Aufweitung des Porensystems, die Trennung fibrillärer Aggregate und Störungen der kristallinen Ordnung bewirkt.

Man unterteilt formal in Methoden chemischer und physikalischer Aktivierung. Während chemische Aktivierung auf vorübergehender oder permanenter Interaktion von Cellulose mit Aktivierungschemikalien beruht, sind die physikalischen Methoden durch den Eintrag von Energie gekennzeichnet.<sup>29</sup>

Verbreitete Verfahren der Cellulose-Aktivierung beruhen auf der Quellung in geeigneten Chemikalien ( $\text{H}_2\text{O}$ , Natronlauge, DMSO, flüssiger  $\text{NH}_3$ ), teils auch unter gleichzeitigem Energieeintrag. Muß die darauf folgende Umsetzung in einem anderen, ins-

besondere aprotischen LM erfolgen, kann die erreichte Reaktivitätssteigerung durch (stufenweisen) Lösungsmittel-Austausch (LMA) weitgehend erhalten werden, auch wenn das neue LM ein weit geringeres Quellungsvermögen besitzt.<sup>37</sup> Ebenso können wenig flüchtige niedermolekulare Substanzen in die geweitete Struktur der Cellulose inkludiert werden, so daß ein Kollaps der geöffneten Strukturen durch nachfolgende Trocknungsprozesse verringert wird.<sup>38</sup> Dies wird ebenso durch kurzkettige Anteile in Celluloseproben bewirkt.<sup>39</sup>

Besonders effektive Methoden der Cellulose-Aktivierung beruhen auf der vorübergehenden Bildung von Additionsverbindungen der Cellulose mit Aktivierungsschemikalien wie flüssigem  $\text{NH}_3$  oder wäßriger Natronlauge genügender Konzentration, weil es hierbei zur Verringerung oder sogar Zerstörung der kristallinen Ordnung kommt.<sup>29</sup> Während Alkalicellulose einem allmählichen Ketten-Abbau unterliegt, ist die Quellung in flüssigem  $\text{NH}_3$  praktisch ohne Einfluß auf den DP und daher für polymeranaloge Derivatisierungen von besonderem Interesse.<sup>40</sup>

Aktivierungen durch Eintrag von mechanischer Energie (z.B. Mahlprozesse) können von einer Depolymerisation begleitet sein, insbesondere bei der Behandlung trockener Zellstoffe.<sup>37</sup>

Für die polymeranaloge Präparation von Cellulosecarbanilaten ist eine gute Voraktivierung nötig, um die komplette Auflösung der Cellulose-Proben zu erreichen, weil sonst keine Repräsentation polymeranalytischer Parameter der Ausgangs-Cellulosen durch die Carbanilate sichergestellt ist. Dies gilt ebenso für die Herstellung von Cellulose-Lösungen; beispielsweise wurde festgestellt, daß eine ungenügend aktivierte Cellulose (DP=555) nur teilweise in DMF-LiCl gelöst werden konnte und der DP der Cellulose im Rückstand mit 715 deutlich größer als jener des gelösten Anteiles war (DP=403).<sup>36</sup>

Gute Voraktivierung gestattet stets die Anwendung milderer Reaktionsbedingungen, um komplette Auflösung bzw. vollständige Substitution zu erreichen. Dies ist von Vorteil, weil mit möglichst kurzen Reaktionszeiten und niedrigen Temperaturen eventuell ablaufenden Depolymerisationsprozessen entgegenwirkt wird.

## 2.4 Abbau von Cellulose<sup>41</sup>

Cellulose kann, wie andere Polysaccharide auch, auf verschiedenen Wegen Abbau erleiden, wobei die entstehenden kleineren Bruchstücke entweder von gleicher Struktur sein können wie das Ausgangs-Polymer oder aber eine andere Zusammensetzung aufweisen. So werden bei totaler oxidativer Zerstörung als schärfster Form des Abbaus nur die anorganischen Endprodukte  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  erhalten. Die Abbau-

Reaktionen werden wie folgt eingeteilt:

- chemisch (z.B. saure und enzymatische Hydrolyse, alkalischer und oxidativer Abbau)
- mechanisch (Prozesse, welche Cellulose einer Beanspruchung durch Scher- und Zugkräfte aussetzen)
- thermisch
- durch elektromagnetische Strahlung,  $\lambda < 200 \text{ nm}$ , insbesondere bei  $\lambda = 185 \text{ nm}$

Daneben können auch Kombinationen verschiedener Prozesse zur Depolymerisation führen.

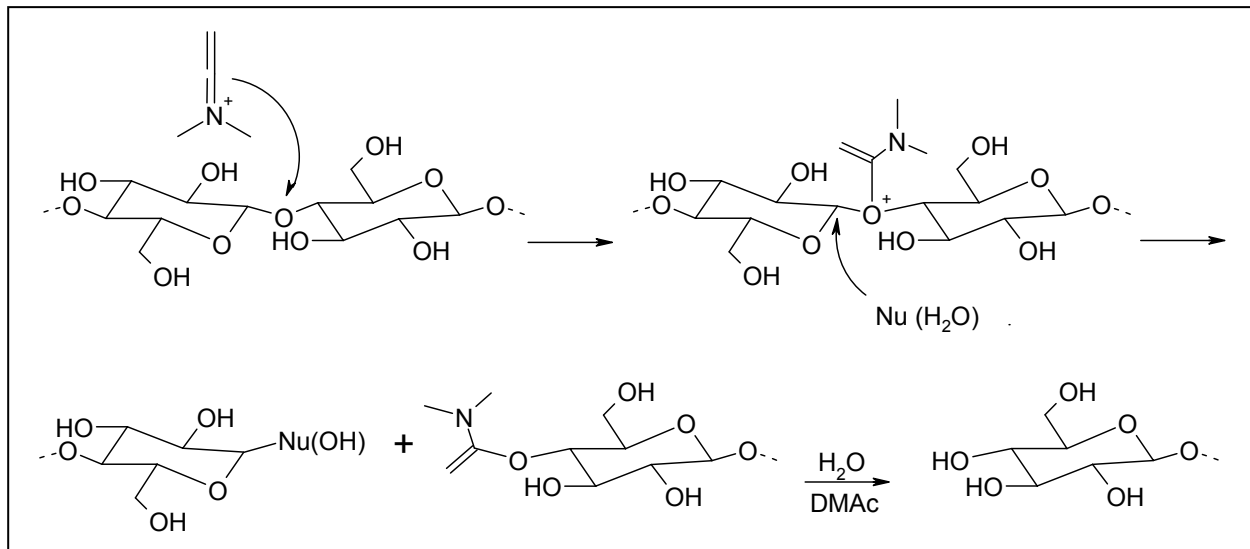
Bei der bekannten Säurehydrolyse von Cellulose kommt es zur Protonierung eines der beiden Acetal-Sauerstoff-Atome und nachfolgendem nucleophilen Angriff von  $\text{H}_2\text{O}$  am anomeren C-Atom. Im Falle der Protonierung des exocyclischen O-Atoms wird dadurch der Bruch der glycosidischen Bindung vollzogen, während bei Protonierung des Sauerstoffs im Pyranring vorerst nur die Spaltung des Pyran-Ringes möglich ist. In Folgeschritten ist jedoch auch hier der Bruch der glycosidischen Bindung möglich.<sup>42</sup> Säurehydrolyse kann auch autokatalysiert durch in 6-Stellung der AGE befindliche  $\text{COOH}$ -Gruppen erfolgen.<sup>43-45</sup>

Säurehydrolytische Depolymerisation tritt etwa bei der Zellstoff-Gewinnung nach dem Sulfitverfahren auf. Sie wird weiterhin bei der sogenannten Holzverzuckerung oder aber für die Analytik der Zuckerbausteine von Polysacchariden genutzt.<sup>1, 2, 46</sup>

Eng verwandt mit säurehydrolytischem Abbau sind Depolymerisationsprozesse, welche durch andere Elektrophile katalysiert werden. Diesbezüglich sehr wirksam sind z.B. die in DMAc-LiCl bei Temperaturen  $\geq 80 \text{ }^\circ\text{C}$  gebildeten *N,N*-Dimethylketeniminium-Ionen (**Abb. 2.4.1**)<sup>24</sup> oder die aktiven Spezies der Acetolyse, die Acetyl-Ionen ( $\text{CH}_3\text{-CO}^+$ ).<sup>47</sup>

In diesem Sinne wirksam sind auch andere Lewis-Säuren wie bestimmte Metall-Ionen oder neutrale Elektronenmangel-Verbindungen. So kommt es in Lösungen von Cellulose in Salzhydratschmelzen wie  $\text{LiClO}_4 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$  oder  $\text{ZnCl}_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$  zu einem deutlichen Ketten-Abbau,<sup>48, 49</sup> welcher sich mit dem elektrophilen Angriff der stark Lewis-sauren Metall-Ionen an den glycosidischen Bindungen und nachfolgender Hydrolyse erklären läßt. Bei der analytisch wichtigen reduktiven Spaltung wird die Depolymerisation durch die starke Lewis-Säure  $\text{BF}_3$  in Kombination mit Hydrid-Donoren bewirkt.<sup>50</sup>





**Abb. 2.4.1** Cellulose-Abbau durch Angriff des stark elektrophilen *N,N*-Dimethylketeniminium-Ions und anschließende Einwirkung von Nucleophilen, z.B.  $\text{H}_2\text{O}$ .<sup>24</sup>

Der enzymatische Abbau von Cellulose durch Hydrolasen (1,4- $\beta$ -D-Glucan-4-glucanohydrolasen) ist als speziell katalysierte Form der Hydrolyse aufzufassen. Dabei gebildete Cellobiose wird anschließend durch Cellobiohydrolasen zu Glucose gespalten. Beim Abbau durch bestimmte Pilzarten (brown-rot-fungi) wurde hingegen nachgewiesen, daß  $\cdot\text{OH}$ -Radikale für den Abbau verantwortlich sind.<sup>51</sup>

Bei Vorhandensein starker elektrophiler Zentren als Hydroxylgruppen, wie z.B. Carbonyl-, Carboxyl-, Ester- oder Lacton-Gruppen kann Depolymerisation durch  $\beta$ -Eliminierung erfolgen, insbesondere in basischen Reaktionsmilieus. Oxidativ entsprechend vorgeschädigte Cellulose erleidet daher Ketten-Abbau bei der Alkalisierung und auch in stark basischen Cellulose-LM wie z.B. Cuen.<sup>52</sup> Teils wird diese Form der Depolymerisation zur Analyse von Polysacchariden genutzt.<sup>47</sup>

Relevant für die Carbanilierung von Cellulose ist die Beobachtung von *Philipp et al.*, daß es bei Temperierung von Cellulosesuspensionen zu allmählichem DP-Rückgang kommen kann.<sup>7</sup> Bei Behandlung einer Cellulose-Probe bei 60 °C und bei 114 °C mit Pyridin wurde temperaturabhängige Depolymerisation gefunden:

8 h bei 114 °C: DP 3400  $\rightarrow$  2850  
 240 h bei 60 °C: DP 3400  $\rightarrow$  3087.

Es existieren viele Möglichkeiten der Oxidation cellulosischer Hydroxylgruppen, welche zur erwünschten oder unerwünschten Bildung baselabiler Carbonyl-AGE führen, wobei die einzelnen Varianten unterschiedliche Selektivität aufweisen. Oxidationsmittel hoher Selektivität sind z.B. saure Perjodat- oder Blei(IV)acetat-Lösungen, deren

Einwirkung unter bestimmten Bedingungen die Oxidation von C-2 und C-3 zu Aldehydgruppen unter Spaltung der C-C-Bindung bewirken.<sup>2, 47</sup> Aufgrund dessen werden diese Verfahren der Glycolspaltung zur Analyse von Polysacchariden eingesetzt.<sup>47</sup> Die oxidative Spaltung von C-C-Bindungen der AGE zieht auch eine deutlich erleichterte Hydrolysierbarkeit nach sich,<sup>47</sup> was die Folge aller Prozesse ist, die eine Ringspaltung bewirken.

Eine relativ hohe Selektivität der Oxidation ist auch mit NO<sub>2</sub> erreichbar, so daß vornehmlich die primären OH- zu COOH-Gruppen oxidiert werden.<sup>53</sup> In bestimmtem Umfang kommt es daneben auch zur Oxidation sekundärer OH- zu Ketogruppen mit den entsprechenden Auswirkungen auf die Stabilität der Produkte.<sup>54, 55</sup>

Behandlung von Cellulose mit saurer Chloritlösung führt zur schnellen Oxidation von Aldehyd- zu COOH-Gruppen und der reduzierenden End- zu Lactongruppen. In untergeordnetem Maße wurde auch die Oxidation von Hydroxylgruppen festgestellt.<sup>56-59</sup> TEMPO-vermittelte Oxidation mit Hypochlorit führt zu weitgehender Oxidation der primären OH-Gruppen, wobei die resultierende Polyglucuronsäure verstärkt alkalilabil ist.<sup>60, 61</sup>

Außer der Depolymerisation durch  $\beta$ -Eliminierung an Carbonyl-AGE kann auch direkter oxidativer Abbau erfolgen. So bilden sich bei der Alterung von Zellstoffen Peroxidgruppen, was zu Radikalreaktionen und in deren Folge zu Ketten-Abbau führt.<sup>62-64</sup>

Oxidation von Cellulose findet ebenso beim Holzaufschluß und den unterschiedlichen Bleichprozessen statt, teils auch unter simultaner Depolymerisation, z.B. bei der alkalischen Bleiche mit O<sub>2</sub>,<sup>41</sup> der Bleiche mit Ozon<sup>65</sup> oder bei der Reifung von Alkalicellulose.<sup>41</sup> Bestimmte Schwermetallionen katalysieren den Abbau, insbesondere sind Eisen-Ionen von Bedeutung, weil sie nicht vollkommen aus Cellulose entfernt werden können. So bewirkt selbst eine wiederholte Behandlung mit HCl und EDTA keine Absenkung der Eisen-Gehalte unter 2 ppm.<sup>66</sup> Depolymerisation wird auch katalysiert durch eine Reihe weiterer Schwermetallionen, wie Kupfer, Kobalt und Mangan.<sup>66</sup>

Verschiedene Schwermetallionen sind wirksame Redoxkatalysatoren und fungieren als Initiatoren und Katalysatoren von Autoxidationsprozessen.<sup>67, 68</sup> Auch bei der Autoxidation von Cellulose spielen sie eine wichtige Rolle.<sup>41</sup>

In alkalischen Medien wird weiterhin eine allmähliche DP-Reduktion durch den sogenannten end-wise-peeling-Prozeß beobachtet, welcher an den reduzierenden Endgruppen stattfindet. Durch Enolisierung und  $\beta$ -Eliminierung kommt es zur Abspaltung von AGE von den reduzierenden Enden der Cellulose-Ketten unter Bildung neuer reduzierender Enden. In einer Parallelreaktion kann auch die Bildung von COOH-AGE (z.B. Metasaccharinsäure-AGE) aus den AGE der reduzierenden Enden erfolgen, was zu einer Stabilisierung gegenüber weiterem alkalischem Abbau führt. Den

selben Effekt hat die Oxidation der reduzierenden Endgruppen zu Gluconsäure-Res-ten.<sup>41</sup>

Außer der Vielzahl an Möglichkeiten der chemischen Depolymerisation von Cellulose sind auch rein physikalische gegeben. Zur Depolymerisation kommt es hier infolge des Energieeintrages, wobei mechanische und Strahlungsprozesse bekannt sind.

Die Zufuhr mechanischer Energie kann zum Ketten-Abbau führen, insbesondere im trockenen Zustand, weil die Makromoleküle durch die zahlreichen Wasserstoffbrückenbindungen fest miteinander verbunden sind. So zeigt sich in den Experimenten von *Muggli*, daß das Schneiden von Cellulosefasern in transversaler Richtung in Stücke von 2 µm Länge zu einer signifikanten Verringerung des DP führt.<sup>69</sup> In anderen Arbeiten wird beschrieben, daß es zu teils drastischer Depolymerisation kommt, wenn Cellulose in Kugel-<sup>70-72</sup> und Vibrationsmühlen<sup>73</sup> gemahlen wird oder aber auch in Folge von statischem Pressen bei Drücken von 500 bis 5000 bar.<sup>72</sup> Weiterhin ist die Depolymerisation von Cellulose durch Ultraschalleinwirkung bekannt.<sup>74</sup>

Mittels ESR wurde nachgewiesen, daß es bei einer Mahlung zu homolytischen Ketten-Spaltungen kam und neben Alkoxy-Radikalen (C-4) C-Radikale an C-1, C-2 und C-3 auftraten.<sup>73</sup> Diese können mit O<sub>2</sub> reagieren, wodurch wiederum radikalische Oxidationsreaktionen ausgelöst werden. Die erhöhten Carbonylgruppen-Gehalte infolge einer Trockenmahlung wurden ganz offensichtlich dadurch verursacht.<sup>74</sup>

Während die supramolekulare Ordnung von Cellulose-Materialien vor allem den chemischen Abbau in heterogener Phase behindert, ist dies bei Einwirkung energiereicher Strahlung nicht der Fall, sofern diese eine bestimmte Eindringtiefe erreicht. Dies ist bei Anwendung von β- und γ-Strahlung gegeben.<sup>1</sup> Die Einwirkung energiereicher Strahlung führt zur Bildung von Ionen, freien Elektronen und Radikalen, was die entsprechenden Folgereaktionen nach sich zieht. So können Fragmentierungen und Rekombinationen sowie Reaktion der Radikale mit Triplett-Sauerstoff auftreten. Prinzipiell werden Polymere dadurch abgebaut, verzweigt, vernetzt und oxidiert. Cellulose gehört zu den Polymeren, die durch Radikalreaktionen vorrangig Abbau erleiden.<sup>3</sup>

Nach der Bestrahlung von Cellulose mit niedrigen Dosen an Elektronenstrahlen (100 bis 150 kGy) wurde eine starke Verringerung der enzymatischen Abbaubarkeit festgestellt, was als Hinweis auf eine Vernetzung gewertet wurde.<sup>75</sup> Andere Arbeiten beschreiben jedoch das Auftreten nur geringer Vernetzungsgrade infolge Bestrahlung mit Elektronenstrahlen.<sup>76, 77</sup>

In einer neueren Arbeit wurde die Vernetzung von Hydroxypropylmethylcellulosen (DS = 1,4 bis 1,9) durch die Einwirkung von Elektronen-Strahlung beschrieben. Es wurde mit niedrigen Dosen bestrahlt und eine optimale Dosis von 30 kGy bei einer Elektronenenergie von 1 MeV gefunden.<sup>78</sup> Dabei kann es natürlich zur ausschließlichen Reaktion der Substituenten gekommen sein.

Einwirkung von elektromagnetischer Strahlung niedrigerer Energie kann ebenso zum Abbau führen, wobei die Wellenlängengrenze unter inerten Bedingungen bei 200 nm liegt. Ist dagegen  $O_2$  anwesend, werden auch durch Einwirkung von Strahlung höherer Wellenlänge chemische Prozesse in Gang gesetzt. So konnte die Bildung von Peroxo- und Carbonylgruppen sowie Depolymerisation infolge Einwirkung von UV-Licht der Wellenlänge 253,7 nm beobachtet werden.<sup>79</sup>

Eine bekannte Form der Depolymerisation ist die thermische Zersetzung von Cellulose (unter inerten Bedingungen), welche besonders im Temperaturbereich von 250 °C bis 350 °C abläuft. Dabei tritt bis 200 °C vor allem Wasserabspaltung unter Erhalt der  $\beta$ -1,4-Polysaccharid-Ketten auf, während es bei weiterer Temperaturerhöhung verstärkt zu Fragmentierungen und Bildung aromatischer Strukturen kommt. Auf diese Weise ist es sogar möglich, aus Cellulose bzw. geeigneten Cellulose-Derivaten hochfeste Kohlefasern zu gewinnen.<sup>1</sup> Das umgebende Medium bzw. die umgebende Atmosphäre ist von entscheidendem Einfluß auf die ablaufenden Prozesse. So tritt in Gegenwart von Wasser vornehmlich Abbau durch Hydrolyse auf, während molekularer Sauerstoff zu oxidativer Depolymerisation führt.

Neben diesen Abbauprozessen kommt es auch zur Vergrößerung des DP durch Wärmeeinwirkung, insbesondere wenn die Ausgangs-Cellulose durch säurehydrolytischen Abbau gewonnen wurde. Diese DP-Erhöhung wird auf Verzweigungen und Vernetzungen zurückgeführt, welche durch Acetalisierung entstehen.<sup>80, 81</sup>

Neben den Veränderungen des DP treten auch Zu- und Abnahmen der Gehalte an funktionellen Gruppen auf. So verringert sich zwischen 100 °C und 200 °C der Gehalt an Carboxylgruppen anfänglich durch Decarboxylierung, während durch Disproportionierung parallel die Neubildung von  $COOH$ -Gruppen erfolgt. Bei den oberhalb von 250 °C stattfindenden Fragmentierungen findet schnelle Decarboxylierung statt.

### 3 Cellulose-tricarbanilat

#### 3.1 Physikalische Eigenschaften

Cellulose-tricarbanilat (CTC) bildet amorphe, pulverförmige oder faserige Massen, welche an Luft und bei RT stabil sind. Sie zeigen keinen Schmelzpunkt, sondern werden ab 150 °C allmählich zersetzt.

CTC sind in polaren aprotischen Lösungsmitteln wie DMSO, DMF, DMAc und Pyridin löslich, wobei die Auflösung je nach Molekulargewicht bis zu mehrere Stunden in Anspruch nehmen kann. Teilweise tritt Auflösung erst durch Erwärmung ein, da Lösungsmittel wie DMSO stark assoziiert vorliegen.<sup>82</sup>

CTC sind weiterhin in schwächer polaren LM wie Aceton, THF, Dioxan und  $\text{CHCl}_3$  löslich. Im Unterschied zu den übrigen angeführten LM ist  $\text{CHCl}_3$  kein Protonenakzeptor-, sondern ein Protonendonator-LM.

CTC sind unlöslich in unpolaren LM wie *n*-Hexan, Benzol und  $\text{CCl}_4$  sowie in aliphatischen Protonenakzeptor-LM hoher innerer Beweglichkeit wie Triethylamin und Diethylether. Diese LM können als Analoga zyklischer CTC-LM mit sterisch fixierten N- und O-Atomen, wie etwa Pyridin und THF, aufgefaßt werden.

Die Auflösung von CTC beruht vor allem auf der Solvation der Amid-NH-Gruppen durch die Protonenakzeptor-LM bzw. der Amid-Carbonyl-, Ester- und Ringsauerstoff-Atome durch Protonendonator-LM. Daneben wirken weitere zwischenmolekulare Kräfte, insbesondere sind Dipolwechselwirkungen zu erwarten. Wie bei allen Polymeren ist die Löslichkeit außerdem abhängig vom DP der Proben.

Wie durch die Messung der hydrodynamischen Eigenschaften und durch Lichtstreuuntersuchungen gezeigt werden konnte, verhalten sich gelöste CTC-Moleküle bei Raumtemperatur als halbflexible Ketten.<sup>83</sup> So weisen in Dioxan gelöste CTC-Moleküle bei 25 °C Persistenzlängen ( $a^*$ ) von 9,5 – 17 nm auf, was etwa 19 – 33 Wiederholungseinheiten entspricht.  $a^*$  steigt mit zunehmendem  $M_w$  von 9,5 nm als initialem Wert auf 17 nm ( $M_w > 5 \cdot 10^5$ ) an (RT) und nimmt mit zunehmender Temperatur ab.<sup>84</sup> Das charakteristische Verhältnis ( $C_\infty$ ) für CTC liegt damit bei  $C_\infty(\text{CTC}) \approx 40$ . Zum Vergleich sei das  $C_\infty$  von Polystyrol (PS) in Toluol angeführt:  $C_\infty(\text{PS}) \approx 10$ .<sup>85</sup>

$$a^* = C_\infty \cdot \frac{l}{2} \quad (3.1.1)$$

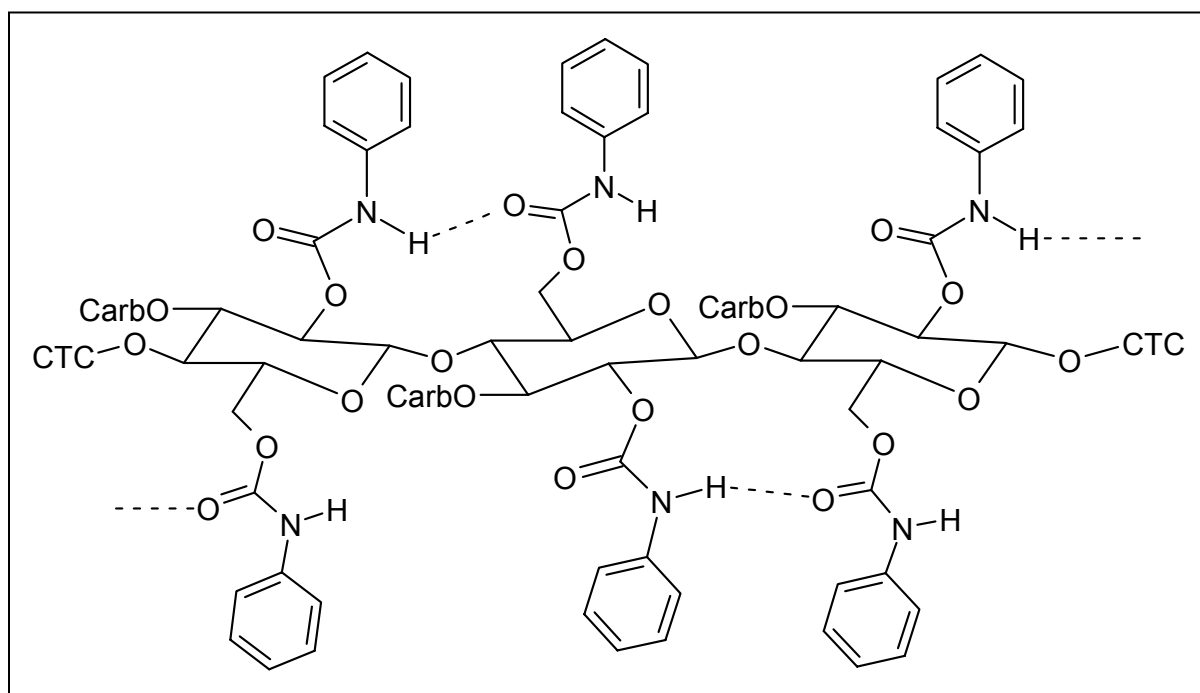
$l$  – Länge der Monomereinheit

Da sterische Effekte sperriger Substituenten auf das Hinderungspotential der Rotation von Einfachbindungen für synthetische Polymere nicht sehr ausgeprägt sind, wird als Grund für die beobachtete Kettensteifigkeit von CTC-Molekülen in Dioxan-Lösung

die Ausbildung intramolekularer Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den NH-Protonen der *N*-Phenylcarbammat-Gruppen am O-2 und den C=O-Gruppen am O-6 vermutet (**Abb. 3.1.1**).<sup>83, 84</sup>

Im Gegensatz zu Dioxan sind Ketone und Ester aufgrund besserer Solvation in der Lage, die intramolekularen H-Brücken verstärkt aufzubrechen.<sup>83</sup> So wird bei Einsatz von Ketonen als LM an Stelle von Dioxan eine Verringerung der Viskosität um den Faktor 2 beobachtet.<sup>83</sup>

Untersuchungen der Lösungsstruktur von CTC in Dioxan mittels statischer und dynamischer Lichtstreuung zeigen, daß CTC-Moleküle in Dioxan als lineare statistische Knäuel vorliegen und CTC molekulardispers gelöst ist. Diese Aussagen ergeben sich aus der annähernden Unabhängigkeit des Dichteparameters  $\rho$  von der Größe der Moleküle. Für verschiedene  $M_w$  wurden Werte für  $\rho$  von 1,64 bis 2,05 bestimmt (**Tab. 3.1.1**).<sup>85</sup>



**Abb. 3.1.1 Kettensteifigkeit bei CTC-Molekülen aufgrund Ausbildung intramolekularer H-Brücken.**

$$\rho = \frac{R_g}{R_h} \quad (3.1.2)$$

$R_g$  – Trägheitsradius

$R_h$  – hydrodynamischer Radius

Die Abhängigkeit der Trägheitsradien vom Molekulargewicht  $\log R_g(\log M_w)$  zeigt, daß Dioxan ein gutes LM für CTC ist. Der Exponent  $a(R_g)$  der Beziehung (3.1.3) für CTC in Dioxan beträgt 0,6.<sup>85</sup>

$$R_g = k \cdot M^{a(R_g)} \quad (3.1.3)$$

**Tab.3.1.1      $\rho$ -Parameter für verschiedene Lösungsstrukturen<sup>85</sup>**

Struktur	$\rho$ -Parameter
steife Ketten	2,2
lineare, statistische Knäuel	1,5 – 2,05
sternförmig verzweigte Moleküle	1,0
kompakte Kugeln	0,778
Mikrogele, globuläre Strukturen	0,3 – 0,5

Aufgrund der Zugehörigkeit von Dioxan und THF zur Klasse der zyklischen Ether und den hieraus resultierenden sehr ähnlichen Eigenschaften als LM kann auf einen vergleichbar guten Lösungszustand von CTC in THF geschlossen werden. Neuere Untersuchungen von Lösungen von CTC in THF zeigen die Richtigkeit dieser Annahme. So wurden für eine Serie von CTC ( $M_w = 150.000$  bis  $392.000$ ) Werte für  $\rho$  von 1,71 bis 1,41 und  $a(R_g) = 0,61$  bestimmt, was auf das Vorliegen linearer statistischer Knäuel in THF schließen läßt, wenngleich bei den höheren  $M_w$  möglicherweise eine geringe Vernetzung vorlag.<sup>86</sup>

Lösungen von CTC in Aceton zeigen eine nahezu identische  $\log M_w - \log R_g$ -Abhängigkeit; es wurde ein Exponent  $a(R_g) = 0,63$  bestimmt.<sup>87</sup>

Für die Analyse von CTC mittels Größenausschlußchromatographie (SEC) sind die Befunde von *Evans et al.* relevant, welche zeigen, daß CTC-Moleküle bei gelchromatographischer Trennung eine sehr gute Stabilität aufweisen.<sup>19</sup> Dagegen wurden beispielsweise größere Moleküle von Polystyren durch die auftretenden Scherkräfte merklich depolymerisiert.<sup>19</sup>

### 3.2 Chemische Eigenschaften

Bei CTC handelt es sich um bei Umgebungsbedingungen stabile Polymere. Weiterhin wurde eine gute Hydrolysebeständigkeit ermittelt. So wurden bei bis zu 8-tägiger Behandlung organisch-wäßriger Lösungen von Celluloseacetat-carbanilaten mit konzentrierter  $H_2SO_4$  die Acetyl-Gruppen allmählich abgespalten, während die Werte für

den Substitutionsgrad an Carbanilat-Gruppen ( $DS_{\text{Carbanilat}}$ ) konstant blieben.<sup>10</sup> Durch 8-stündige Hydrolyse bei 100 °C erfolgte neben merklichem Kettenabbau die Abspaltung sämtlicher Acetyl-Gruppen bei völliger Konstanz des  $DS_{\text{Carbanilat}}$ .

Während die Suspensionen von Cellulosecarbanilaten gegenüber wäßrigem Alkali recht stabil sind, tritt verstärkte Abspaltung der Carbanilat-Gruppen ein, wenn Ethanol als Lösungsvermittler zugegen ist. In homogener Reaktion können die Carbanilat-Gruppen durch Natriummethylat vollständig entfernt werden,<sup>10</sup> wobei neben der Freisetzung der cellulosischen OH-Gruppen Anilin und  $\text{CO}_2$  gebildet werden.

Bei den synthetischen Polyurethanen erhöht sich die Beständigkeit gegenüber Hydrolyse durch hohe Steifigkeit der makromolekularen Ketten, eine hydrophobe Mikroumgebung der Carbamat-Gruppen sowie niedrige Acidität der zur Urethanbildung eingesetzten Alkohole.<sup>88</sup>

Die thermische Beständigkeit von Urethanen vergrößert sich außerdem, je geringer die Reaktivität des zur Herstellung verwendeten Isocyanates ist, was mit zunehmender Basizität des zugrunde liegenden Amines einhergeht. *N*-Arylcarbamate werden demnach sowohl leichter gebildet als auch leichter zurückgespalten bzw. fragmentiert als *N*-Alkylcarbamate.<sup>88</sup>

### 3.3 Synthese und Analytik von Cellulosecarbanilaten

#### 3.3.1 Reaktion von Isocyanaten mit Cellulose, Nebenreaktionen

Reaktionen von Cellulose mit Isocyanaten sind Additionsreaktionen zwischen den nucleophilen Sauerstoff-Atomen der Hydroxylgruppen und den elektrophilen Carbonylgruppen der Isocyanate unter Wanderung der Protonen von den Hydroxylgruppen an die Stickstoff-Atome der Isocyanate (**Abb. 3.3.1**).

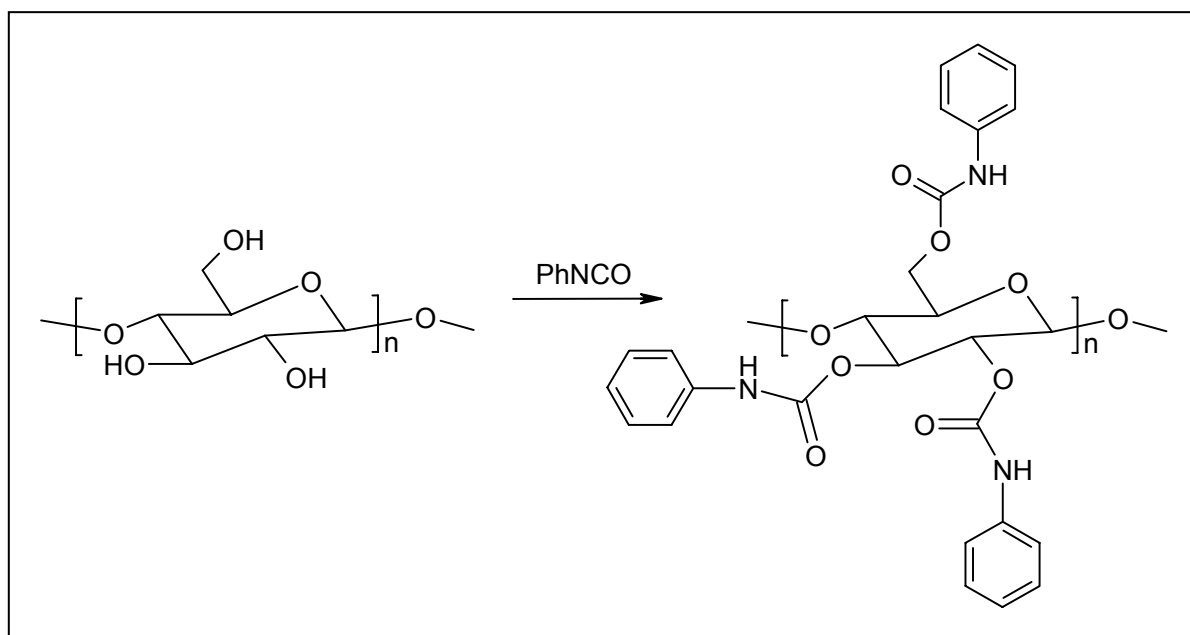
Die Produkte sind Celluloseester *N*-substituierter Carbamidsäuren. Die freien Säuren treten als Intermediate der Reaktion von Isocyanaten mit Wasser auf, sind jedoch bei RT nicht stabil. Sie zerfallen in  $\text{CO}_2$  und primäre Amine, welche mit überschüssigem Isocyanat zu den symmetrisch *N*-substituierten Harnstoffen reagieren. Diese sind demnach Nebenprodukte der Reaktion von Alkoholen mit Isocyanaten bei Anwesenheit von Wasser.

Weiterhin di- und trimerisieren Isocyanate bei erhöhter Temperatur, wobei die entstehenden Trimere (Cyanursäurederivate) im Gegensatz zu den Dimeren sehr stabil sind und daher ebenfalls als Nebenprodukte auftreten (**Abb. 3.3.2**).

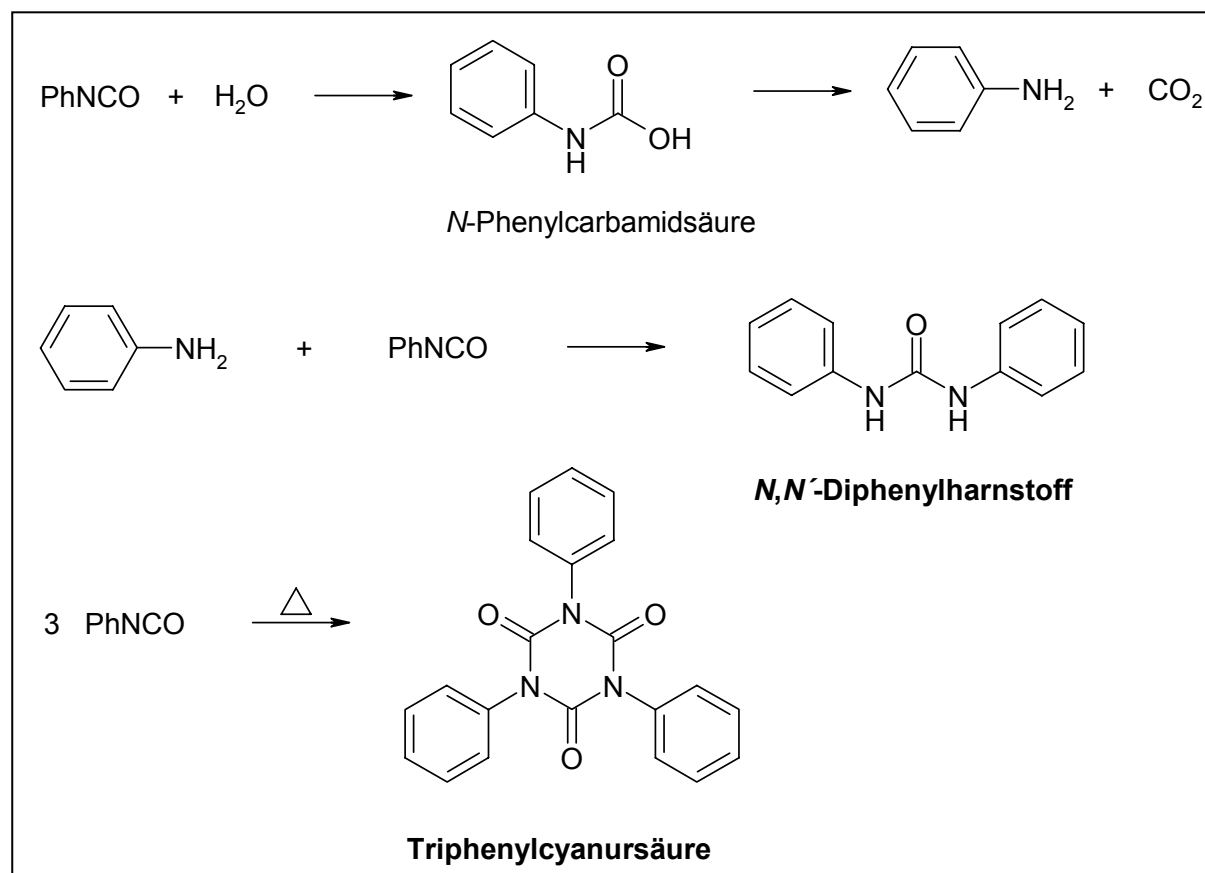
Zur Beendigung der Carbanilierungsreaktion wird überschüssiges Isocyanat in der Regel durch Zugabe geringer Mengen an Methanol beseitigt, so daß Methylcarbanilat als drittes Nebenprodukt entsteht. Dieses ist gut in den verwendeten Fällungsme-



dien löslich und daher problemlos entfernbar.



**Abb. 3.3.1** Reaktion einer cellulosischen AGE mit Phenylisocyanat zur tri-carbanilierten AGE.



**Abb. 3.3.2** Bildung der Nebenprodukte *N,N'*-Diphenylharnstoff und Triphenylcyanursäure bei der Carbanilierung von Cellulose.

### 3.3.2 Synthese von Cellulosecarbanilaten – Literaturübersicht

Umsetzungen von Cellulose und Cellulose-Derivaten mit Isocyanaten wurden erstmals in der Patentliteratur veröffentlicht.<sup>89-91</sup> Es wurden ausschließlich Derivatisierungen mit dem im Vergleich zu aliphatischen Isocyanaten reaktiveren Phenylisocyanat (PhNCO) beschrieben, obwohl der Patentschutz auch Umsetzungen mit aliphatischen Isocyanaten umfaßte. Die erhaltenen Produkte waren teilweise in Aceton löslich,<sup>91</sup> meistens jedoch unlöslich. Stets wurden jedoch Massezunahme und Inkorporation von Stickstoff verzeichnet.<sup>90</sup>

Später folgten erstmals ausführlichere Berichte über die Abhängigkeit des Syntheserfolges bei der Herstellung von Cellulosecarbamaten sowohl von der Natur der eingesetzten Isocyanate als auch von den angewandten Bedingungen wie verwendetem LM, Temperatur, Zeit und Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer.<sup>9</sup> So wurde ein Celluloseacetat (DS=1,66) mit Methyl- und Ethylisocyanat in Pyridin umgesetzt, wobei die Reaktion in allen Fällen unvollständig war, d.h. freie OH-Gruppen am Polymer verblieben. Bei einer Temperatur von 100 °C kam es meist zu vollständigerer Substitution als bei 40 °C, und verlängerte Reaktionszeiten führten zur allmählichen Zunahme des Gehaltes an Carbamat-Gruppen. Die Umsetzung mit dem reaktiveren PhNCO in Pyridin ergab dagegen bereits bei 50 °C eine vollständige Derivatisierung der freien OH-Gruppen von Celluloseacetat-Proben ( $DS_{\text{Acetyl}} = 0,75 / 1,16 / 1,66 / 2,3$ ). Die erzeugten Produkte waren in Aceton, Pyridin, Dioxan,  $\text{CHCl}_3$  und Ethylacetat löslich, was als Beleg für die Vollständigkeit der Reaktion angesehen wurde. Umsetzungen mit  $\alpha$ -Naphthylisocyanat verliefen ebenso glatt und ergaben Produkte mit ähnlichen Eigenschaften. Über den Polymerisationsgrad (DP) der Celluloseacetate bzw. ihrer Carbamate wurde nicht berichtet.

Die Umsetzung von Baumwoll-Linters führte nur bei Derivatisierung mit aromatischen Isocyanaten zu nennenswertem Erfolg. Allerdings waren die Umsetzungen nur bei Einsatz von Linters mit niedrigem DP und 100 °C vollständig.

Verschiedene regenerierte Cellulosen konnten trotz 3-tägiger Behandlung mit den aromatischen Isocyanaten in Pyridin bei 100 °C nicht gelöst werden – sie blieben nahezu unverändert.<sup>9</sup>

Das als Reaktionsmedium verwendete Pyridin katalysiert die Reaktion von Isocyanaten mit Alkoholen,<sup>88, 92</sup> so wie auch andere tertiäre Amine hierfür geeignet sind. So steigerte 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO) die Reaktivität von Cellulose bei der Carbanilierung in DMF.<sup>11, 18</sup> Nach den Angaben in einer Publikation aus dem Jahr 1973 sollte der Einsatz dieses LM-Gemisches als Reaktionsmilieu zur polymeranalogen Carbanilierung von Cellulose führen, was jedoch nicht belegt wurde.<sup>11</sup> Die Umsetzungen wurden bei 110 °C über 24 h durchgeführt und die Ansätze danach durch Eingießen in siedendes Wasser gefällt. Eine Abtrennung von niedermolekularen

Verunreinigungen erfolgte anschließend durch Extraktion mit Ethanol. Der DS der Carbanilate wurde mit 2,8 bis 3,0 bestimmt, worin sich die relativ geringe Reaktivität von Baumwolle widerspiegelt ( $DS_{\text{Carbanilat}}=2,8$ ).<sup>11</sup> Der Fortschritt dieser Arbeit besteht im synthetischen Erfolg: Auflösung der verschiedenen Cellulosen im Reaktionsmedium und weitgehende Substitution der cellulosischen OH-Gruppen durch *N*-Phenylcarbammat-Gruppen.

Die erstmalige Bestimmung der MWD von CTC wird in einer Arbeit aus dem Jahr 1968 beschrieben, wobei die Verteilungsbreiten durch fraktionierte Fällung erhaltener CTC-Fractionen mittels SEC beurteilt wurde.<sup>93</sup> Weiterhin wurden verschiedene LM auf ihre Eignung als Reaktionsmedien für die Carbanilierung von Cellulose untersucht. Hierbei zeigte sich, daß eine ausgeprägte Abhängigkeit der Umsetzungsgeschwindigkeit vom LM besteht. Bei den für die Carbanilierung meist verwendeten LM steigt sie wie folgt an: DMF < Pyridin < DMSO.<sup>94</sup>

Eine ausführlichere Arbeit, welche die Ermittlung der MWD nativer Cellulosen durch Carbanilierung und SEC der CTC beschreibt, erschien im Jahr 1975.<sup>12</sup> Die Herstellung der CTC erfolgte durch Derivatisierung einer Serie hydrolytisch abgebauter Baumwoll-Linters, die Aufarbeitung der Reaktionsgemische durch fraktionierte Fällung. Die Umsetzungen wurden in Pyridin als LM bei 110 °C unter Rühren bis zum Erhalt klarer Lösungen durchgeführt und nach Verdünnung mit DMF oder Dioxan wurde im 5- bis 10-fachen Volumen Methanol gefällt. Nach Auswaschen von Pyridin mit verd. Essigsäure und Wasser erfolgten Trocknung, Lösen in Dioxan und Fällung in Wasser. Belege für eine erfolgreiche Reinigung der polymeren Produkte wurden jedoch nicht erbracht.

Als Eluent für die SEC wurde THF verwendet und das SEC-System durch universelle Kalibrierung mit Polystyren-Standards kalibriert. Die Mark-Houwink-Konstanten für CTC-Lösungen in THF bei 20 °C wurden ermittelt ( $K=0,201 \cdot 10^{-4}$  und  $\alpha=0,92$ ) und für die universelle Kalibrierung eingesetzt. Außerdem erfolgte die Überprüfung der Mark-Houwink-Konstanten, durch Kontrolle der mittels universeller Kalibrierung ermittelten  $M_w$  durch statische Lichtstreuung. Die  $M_w$ -Bestimmungen mittels SEC waren gut reproduzierbar, was die Stabilität von CTC, CTC-Lösungen in THF sowie die Güte der Bestimmungsmethode unterstreicht.

Die Carbanilierung von Cellulosen in Pyridin und DMF, welche nach dem Chlor-Ethanolamin-Verfahren bzw. sauren Chlorit-Aufschluß gewonnen wurden, führte bei 110 °C im Vergleich zu 80 °C zu erheblichem Ketten-Abbau.<sup>13</sup> Die zum Vergleich durchgeführten Umsetzungen bei 110 °C unter Stickstoffatmosphäre ergaben das gleiche Ergebnis. Daher wurde eine verbesserte Herstellungsmethode angewandt, indem generell bei 80 °C carbaniliert wurde. Nach 3 d Umsetzung war das  $M_w$  allerdings gegenüber dem nach 2 d erhaltenen Produkt etwas vermindert, was auf einen langsam ablaufenden Depolymerisationsprozess hindeutet.

Die mittels Elementaranalyse bestimmten Stickstoffgehalte der Carbanilate stimmten mit dem theoretischen Wert von 8,09 % für CTC ungefähr überein ( $\pm 1,6$  %), was auf eine annähernd vollständige Substitution der OH-Gruppen und eine effektive Entfernung der niedermolekularen Begleitprodukte schließen ließ. Einschränkend wurde jedoch angemerkt, daß die Ausbeuten an den CTC nicht quantitativ waren, genauere Angaben hierüber fehlen allerdings. Der Grund für die Verluste an den Produkten dürfte in der inadäquaten Aufarbeitungsmethodik liegen. Diese bestand in der Verdünnung mit dem doppelten Volumen Dioxan (1:1, v/v), Filtration, weiterer Verdünnung mit Dioxan (10-20 % vom Lösungsvolumen), Fällung in das 3,5-fache Volumen Methanol-Essigsäure (160:1, v/v), Waschen mit H<sub>2</sub>O-Essigsäure (160:1, v/v) und anschließend mit H<sub>2</sub>O sowie Gefriertrocknung. Die Essigsäure diente dabei der Entfernung von Pyridin. Durch die Filtration könnte es zur Entfernung unlöslicher Anteile gekommen sein, welche durch unvollständige Umsetzung entstanden.

In einer späteren Arbeit wird die gleichwertige Verwendung von DMSO und Pyridin als LM für die Carbanilierung von Cellulose beschrieben, wobei in DMSO bei 70 °C und in Pyridin bei 80 °C (jeweils über 48 h) umgesetzt wurde.<sup>15</sup> Die Reaktivitäten von Papierzellstoffen, regenerierten Alkali-Cellulosen und Viskosen in Pyridin waren gering, d.h. es kam zu keiner vollständigen Auflösung. Bei Einsatz von DMSO konnte jedoch in jedem Fall eine vollständige Umsetzung erreicht werden, und die erhaltenen CTC lösten sich stets vollkommen in THF. Aus diesem Grund gab man DMSO als Reaktionsmedium gegenüber Pyridin den Vorzug und verwendete es für alle weiteren Experimente. Die Carbanilierung eines Chemiezellstoffes, sowohl in DMSO als auch in Pyridin, ergab CTC, für welche identische  $M_w$  bestimmt wurden. Die Aufarbeitung erfolgte durch Fällung in Ethanol, Auflösung in THF und Fällung in Wasser. Für die Produkte wurden jedoch zu hohe Stickstoffgehalte gefunden, was auf eine ungenügende Abtrennung niedermolekularer Nebenprodukte schließen läßt.

Die Kalibrierung des SEC-Systems wurde mit PS-Standards und zwei CTC-Proben vorgenommen, deren  $M_w$  zuvor mittels LS bestimmt worden war. Eine gewisse Unsicherheit in der  $M_w$ -Berechnung aus den Elutionsvolumina ( $V_e$ ) wird eingeräumt, weil die verwendete Software ungeeignet war, die Nichtlinearität des Zusammenhanges von  $\log M_w$  und  $V_e$  zu berücksichtigen.

Die Reproduzierbarkeit der  $M_w$ -Bestimmungen mittels SEC und auch der identisch durchgeführten Synthesen in DMSO hinsichtlich des  $M_w$  der erzeugten CTC wurde als gut eingeschätzt und die vorgestellte Methodik daher zur breiten Anwendung empfohlen.

Das fortdauernd auftretende Problem der nicht zufrieden stellenden Reinigung der polymeren CTC von den stets gebildeten niedermolekularen Begleitprodukten führte zur Durchführung einer Arbeit, welche die Abhängigkeit der MWD von der Art der Fällung der Carbanilierungsansätze behandelt,<sup>14</sup> nachdem sich herausgestellt hatte,

daß CTC-Oligomere in Methanol löslich sind.<sup>83</sup> Je nach DP der eingesetzten Cellulosen wurden bei Fällung in Methanol Verluste an den CTC von 5 bis 26 % festgestellt, währenddessen die Verwendung von Methanol-H<sub>2</sub>O (50:50, v/v) zu geringeren Verlusten an Polymer, aber auch zur Ausfällung niedermolekularer Nebenprodukte führte. Im Ergebnis wurde die Analyse der eingedampften Reaktionsgemische mittels SEC vorgeschlagen, wodurch eine Fraktionierung ausgeschlossen wird. Die Carbanilierung selbst erfolgte in Pyridin über 2 Tage bei 80 °C.<sup>14</sup>

An Stelle der universellen Kalibrierung mit PS-Standards tritt in jüngeren Arbeiten die direkte  $M_w$ -Bestimmung der SEC-getrennten CTC mittels LS-Detektion. Eine erste Studie beschreibt den Einsatz eines Kleinwinkel-Laserlichtstreuendetektors (LALLS-Detektor),<sup>16</sup> womit das  $M_w$  direkt, Trägheitsradien ( $R_g$ ) jedoch nicht bestimmt werden können.<sup>3</sup> Die hiermit untersuchten CTC-Proben wurden aus einem Baumwoll-Linters synthetisiert, welcher zuvor mit Ethanol, dann mit Diethylether extrahiert, 10 h mit 0,01 N Natronlauge unter N<sub>2</sub> ausgekocht und anschließend mit saurer NaClO<sub>2</sub>-Lösung (pH = 4,9) bei 70 °C behandelt worden war. Nach dem Auswaschen erfolgte die Lufttrocknung der Probe. Die Cellulose wurde bei 70 °C in DMSO über 48 h carbaniliert, wobei die anfangs gelblichen Lösungen allmählich in farblose übergingen. Nach starker Verdünnung mit DMSO erfolgte die Fällung der Reaktionsmischungen in Ethanol, gefolgt vom intensiven Auswaschen mit Ethanol und Petrolether. Anschließend wurden die erhaltenen Proben bei 40 °C unter reduziertem Druck getrocknet.

Die beschriebene Methode wurde zum Studium des enzymatischen und säurehydrolytischen Abbaus von Linters sowie technische Prozesse begleitender Depolymerisation eingesetzt.<sup>95, 96</sup>

In den bisherigen Arbeiten wurde stets angenommen, daß die  $M_w$  der Carbanilate von den LM, welche zu ihrer Herstellung benutzt werden, unabhängig sind. Dies wurde erstmals mit einer Studie widerlegt, welche zeigt, daß die Umsetzung in DMSO zu einem merklichen Ketten-Abbau führt.<sup>19</sup> Der Befund stützt sich auf die Unterschiede der  $M_w$  aus verschiedenen Cellulosen gewonnener CTC, welche entweder bei 80 °C in Pyridin oder bei 70 °C in DMSO synthetisiert wurden. Die Depolymerisation in DMSO wird durch niedrigere Reaktionstemperaturen (50 und 60 °C) verlangsamt, kann jedoch nicht verhindert werden. Sie trat besonders ausgeprägt bei der Derivatisierung einer hochmolekularen Cellulose-Probe (DP  $\approx$  4.500) auf.

Bei Verwendung von Pyridin wurde nur im Falle dieser hochmolekularen Cellulose ein langsam verlaufender Abbau beobachtet (**Tab. 3.3.1**).

Zusätzlich erfolgte die Carbanilierung der Cellulose-Proben bei 100 °C in DMF, wobei allerdings im Falle eines Baumwoll-Linters selbst nach 1 Woche keine vollständige Umsetzung erreicht war.

**Tab. 3.3.1  $P_w$  bei 80 °C in Pyridin aus einem gebleichten Baumwoll-Linters hergestellter CTC in Abhängigkeit von der Reaktionszeit.<sup>19</sup>**

Reaktionszeit in [h]	$P_w$
32	4.446
56	4.204
96	4.161

Da einige, insbesondere regenerierte Cellulosen, in Pyridin unreaktiv waren, wurde auch eine Voraktivierung mit flüssigem Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ) über 2 h mit anschließendem Lösungsmittelaustausch (LMA) angewandt. Direkt danach erfolgte die Umsetzung bei 80 °C über einen Zeitraum von 2 bis 4 h, wodurch es zur Auflösung kam.

Die Analyse der erhaltenen CTC wurde mittels SEC durchgeführt, die Kalibrierung des Systems erfolgte mit 12 eigens synthetisierten CTC von bekanntem  $M_w$  (Bestimmung mittels LALLS). Es wurde dargelegt, daß eine Kalibrierung mit PS-Standards inadäquat ist, weil die Standards mit den höchsten Molekulargewichten bei der Elution durch die auftretenden Scherkräfte depolymerisiert werden. Im Gegensatz dazu konnte selbst bei SEC großer CTC-Moleküle kein Abbau festgestellt werden.

Die Fällung der Carbanilierungsansätze in DMSO und Pyridin wurde optimiert, wobei Mischungen von Methanol und  $\text{H}_2\text{O}$  abgestufter Zusammensetzung (5 %-Stufen) zur Anwendung kamen und das Mengenverhältnis von Reaktionsmischung zu Fällmedium stets 1 : 10 betrug. Die Untersuchung ergab, daß die Methanol- $\text{H}_2\text{O}$ -Mischung (70:30, v/v) die günstigste Zusammensetzung hat, um die Mitausfällung der niedermolekularen Begleitprodukte zu minimieren und dabei eine nahezu vollständige Abtrennung - selbst sehr niedermolekularer CTC-Anteile - zu gewährleisten (getestet mit CTC von  $\text{DP} \approx 20$ ). Diese Methanol- $\text{H}_2\text{O}$ -Mischung wurde daher zur standardmäßigen Verwendung vorgeschlagen. Bei Erhalt stabiler Suspensionen von CTC bei der Fällung bewirkte der Zusatz einiger Tropfen  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lösung die Zusammenballung und Ausfällung der Kolloidteilchen. Diese bestanden aus CTC-Oligomeren, was separat geprüft wurde.

Vor allem bei der Carbanilierung in DMSO entstanden gelegentlich größere Mengen an Triphenylcyanursäure, welche nur schlecht im Fällmedium löslich und daher schwer abzutrennen war. Triphenylcyanursäure ließ sich zwar durch Extraktion mit Toluol entfernen, jedoch gingen hierbei wiederum CTC-Oligomere verloren.<sup>83</sup>

Zusätze verschiedener tertiärer Amine zu Carbanilierungsansätzen in DMSO, Pyridin, DMF und DMAc führten zu einer Reihe interessanter Resultate. Allerdings konnte daraus keine verbesserte Methodik für die Derivatisierung abgeleitet werden, weil diese Zusätze stets zur Depolymerisation führten.<sup>18</sup>

Die Versuche gingen von der Vermutung aus, daß es aufgrund der Katalyse der Urethanbildung aus Alkoholen und Isocyanaten<sup>92</sup> zu einer beschleunigten Umsetzung von Cellulose kommen könnte. Bereits zuvor war festgestellt worden, daß die Carbanilierung in DMF-DABCO-Gemischen gelang, während dies in reinem DMF nicht möglich war.<sup>11</sup> Bei Verwendung von DMSO als Hauptkomponente sollte nun geprüft werden, ob sich die höhere Reaktivität von Cellulose in DMSO mit der Eigenschaft einiger reiner Amine, keinen oder nur langsamen Ketten-Abbau zu bewirken (z.B. Pyridin)<sup>19</sup>, kombinieren läßt. Die systematische Untersuchung der Wirkung verschiedener zugesetzter Amine zu Carbanilierungsansätzen in DMSO, Pyridin, DMF und DMAc wurde vorgenommen, indem je 2 mmol des jeweiligen Amins zu 11 ml Ansatz (mit 50 mg Cellulose) zudosiert wurden. Zum Vergleich erfolgten die Carbanilierungen auch in den reinen LM.

Zusätze von 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO), 4-*N,N*-Dimethylaminopyridin (DMAP) und *N*-Methylimidazol (NMI) zu Carbanilierungsansätzen verschiedener Celluloseproben in Pyridin bewirkten zumeist die schnellere bzw. vollständigere, in einigen Fällen jedoch auch eine verzögerte Auflösung. Die Richtung der Wirkung (Beschleunigung oder Verzögerung der Auflösung) dieser Amin-Zusätze hing von der eingesetzten Cellulose ab. Infolge von Zusätzen an Triethylamin (TEA), Tri-*n*-amylamin (TAA) und *N,N*-Dimethylanilin (DMA) kam es meist zur Verzögerung oder sogar zur Verhinderung der Auflösung der Cellulose-Proben.

Dagegen gingen die eingesetzten Cellulosen in DMSO-Ansätzen ohne Zusätze stets problemlos in Lösung, während die Verwendung von DMF und DMAc als LM zu schlechteren Ergebnissen führte als der Einsatz von Pyridin oder DMSO (z.B. keine Auflösung von Linters). Auflösung von Linters in DMF- und DMAc-Ansätzen konnte wiederum erzielt werden, wenn den Ansätzen DABCO beigelegt wurde. Die so gewonnenen CTC zeigten allerdings ein starkes tailing bei der Elution.

Zusätze der übrigen Amine zu DMF und DMAc führten nicht zur Auflösung. Unabhängig von der Ausgangs-Cellulose wiesen in Pyridin-DABCO hergestellte CTC ebenfalls ein starkes tailing bei der Elution auf.

Bei Verwendung von DMSO-Amin-Gemischen war stets eine gewisse Depolymerisation festzustellen, welche bei Verwendung des Systems DMSO-NMI besonders hoch ausfiel. So verringerte sich das  $M_w$  bei der Carbanilierung eines gebleichten Baumwoll-Linters um 87 %.

Die Amin-Zusätze zu DMSO hatten kaum einen Effekt auf die Umsetzungsgeschwindigkeiten, TEA verursachte allerdings eine Verzögerung, während DMA zum tailing der SEC-peaks führte.

Die Ursachen der beobachteten Effekte konnten nicht geklärt werden, vermutet wurde jedoch eine Wirkung von DMSO als Oxidationsmittel, was allerdings nicht belegt werden konnte. So blieben IR-spektroskopische Untersuchungen zur Bestimmung

von Carbonylgruppen in den präparierten Carbanilaten ohne Ergebnis, auch konnte kein Geruch der Ansätze nach Dimethylsulfid (DMS) wahrgenommen werden.

Es war kein Zusammenhang zwischen der Effizienz der LM für die Carbanilierung und deren Elektronen-Donor-Zahl zu erkennen, ebenso wenig korrelierte die Basizität der zu DMSO zugesetzten Amine mit der Effizienz dieser Mischungen für die Auflösung.

Zusätzlich wurde die durch die Amine katalysierte Bildung von Triphenylcyanursäure untersucht, weil es das am schwersten im Fällungsmedium lösliche Nebenprodukt ist und seine Bildung deshalb minimiert werden sollte. In Pyridin, DMSO und DMAc wurde das eingesetzte PhNCO zu etwa 3 %, in DMF zu 21 % in Triphenylcyanursäure überführt. Zusätze tertiärer Amine förderten in allen Fällen die Bildung von Triphenylcyanursäure.

Der Effekt von Zusätzen verschiedener tertiärer Amine zu Carbanilierungsansätzen in DMSO wurde weiterhin unter Einbeziehung von Pyridin und verschiedenen Pyridinderivaten untersucht.<sup>17</sup> Art der Substituenten und Substitutionsort wurden variiert; die Pyridinderivate trugen Methyl-, Ethyl-, *t*-Butyl-, Acetyl-, Benzyl-, Phenyl-, Methoxy- sowie Bromo-Gruppen. Die Umsetzungen in den DMSO-Medien wurden bei 60 °C durchgeführt, wobei je 2 mmol Amin zu 11 ml Reaktionsmischung mit 50 mg Cellulose gegeben wurden. Die Aufarbeitung der Mischungen erfolgte nach der bereits ermittelten Prozedur der Fällung mit wäßrigem Methanol (70:30, v/v).<sup>19</sup> Sämtliche Vergleiche der  $M_w$  bezogen sich auf CTC, welche in Pyridin präpariert waren, da angenommen wurde, daß es bei deren Synthese zu keiner Depolymerisation gekommen war.

Die Verwendung von DMSO-Amin-Mischungen als Reaktionsmedien führte meist zu stärkerer Depolymerisation als der Einsatz von reinem DMSO. Die Depolymerisation wird durch Substitution des Pyridin-Ringes mit elektronenliefernden Substituenten verstärkt und durch Substitution mit elektronenziehenden Gruppen verringert, korreliert also mit der Basizität der Derivate. Für Pyridin-Derivate, welche Substituenten in 3- oder 4-Stellung tragen bzw. 3,4-disubstituiert sind, besteht ein annähernd linearer Zusammenhang zwischen  $\log M_w$  der erzeugten CTC und den  $pK_s$ -Werten der Pyridin-Derivate in Wasser. Der Zusatz einiger dieser Amine bewirkte einen noch stärkeren Abbau als DMSO-NMI-Gemisch.

Substituenten in 2- und in 2,6-Position wirkten hemmend - sowohl auf den Polymerabbau, als auch auf die Carbanilierungsreaktion. Die ist offenbar durch sterische Einschränkungen am Stickstoff-Atom des Pyridin-Ringes bedingt.

Bei Erprobung einer Reihe von Gemischen aus DMSO und Pyridin abgestufter Zusammensetzung wurde ein Maximum für den Ketten-Abbau bei einem Verhältnis von DMSO zu Pyridin von 3 : 1 ermittelt. Zusätze kleiner Mengen Pyridin zu DMSO führten zu weit stärkerer Depolymerisation als die Zugabe von wenig DMSO zu Pyridin.



Dies beweist, daß Pyridin und nicht DMSO der Katalysator für den Ketten-Abbau ist. Die zusätzliche Zugabe von DMAP führte zu verringertem Ketten-Abbau. Hier hatte also die stärkere Base einen kontrollierenden Effekt. Eine Erklärung für diesen Befund konnte allerdings nicht gegeben werden, zudem zuvor ein direkter Zusammenhang zwischen Basenstärke und  $P_w$ -Reduktion gefunden wurde, welcher für DMAP offenbar nicht gilt.

Bei Inkubation eines hochmolekularen CTC unter den Bedingungen der Carbanilierung in einem DMSO-Pyridin-Gemisch trat nur ein geringer Ketten-Abbau ein. Die Behandlung eines Linters mit demselben DMSO-Pyridin-Gemisch bei Umsetzungstemperatur vor der Carbanilierung in Pyridin führte ebenfalls nur zu geringer  $P_w$ -Reduktion. Hieraus wurde geschlussfolgert, daß die starke bei der Carbanilierung in DMSO-Amin-Gemischen eingetretene Depolymerisation durch die gleichzeitige Gegenwart der drei Komponenten DMSO, PhNCO und Pyridin / Pyridinderivat bedingt ist. Die Verwendung von reinem DMSO als Reaktionsmedium führte zu geringerem Abbau, welcher wiederum nur bei Anwendung der Kombination von DMSO mit PhNCO auftritt. Die Depolymerisation findet demnach vor allem *während* der Carbanilierung statt, also an den un- bzw. teilsubstituierten Celluloseketten.

Die Vermutung, es könnte eine basekatalysierte Oxidation cellulosischer Hydroxylgruppen durch DMSO stattfinden, ließ sich nicht bestätigen, weil auch hier nach den Umsetzungen kein Geruch nach DMS wahrnehmbar war und auch der Versuch des IR-spektroskopischen Nachweises von C=O-Gruppen erfolglos blieb.

Der Zusatz von Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) zu einem Carbanilierungsansatz in DMSO führte nicht zu einer Verstärkung der  $P_w$ -Reduktion. DCC wird beispielsweise als Acylierungsreagens bei der Oxidation von Alkoholen nach *Pfitzner-Moffatt* eingesetzt.

Diskutiert wurde auch ein möglicher Lösungsmittel-Effekt des DMSO, denn zahlreiche Reaktionen erfahren in DMSO eine starke Beschleunigung.

Vergleiche mittels Carbanilierung und Nitrierung gebleichter und ungebleichter Zellstoffe erzielter Ergebnisse führten zu neuen Aufschlüssen über die ablaufenden Prozesse bei Derivatisierungen mit diesen Methoden.<sup>8</sup> Die Carbanilierung wurde standardisiert bei 80 °C in Pyridin über 2 d vorgenommen, bei unvollständiger Auflösung auch 4 d und länger, während die Nitrierung mit einem wasserfreien Gemisch (hergestellt aus 84 %-iger  $H_3PO_4$ ,  $P_4O_{10}$  und 100 %-iger  $HNO_3$ ) bei 0 °C über 3 h durchgeführt wurde. Eine Voraktivierung der Cellulose-Proben vor den Derivatisierungen erfolgte in keinem Fall.

Zur Aufarbeitung der Carbanilierungsansätze kamen Fällungen mit Ethanol, Methanol und essigsaurem wäßrigem Methanol (1:62:37 AcOH:MeOH:H<sub>2</sub>O, v/v/v) sowie auch die Eindampfung der gesamten Ansätze zur Anwendung. Infolge der Fällungen wurde Fraktionierung festgestellt, so daß nur das Verfahren der Eindampfung für die

Bestimmung polymeranalytischer Parameter der Carbanilate empfohlen wurde.

Ihre Analyse erfolgte mittels SEC und Kalibrierung mit CTC-Standards, deren  $M_w$  zuvor durch SEC-LALLS bestimmt worden waren. DP-Werte der Ausgangs-Zellstoffe wurden mittels Viskositätsmessungen in Cadoxen bestimmt.

In einer zugrunde liegenden Arbeit wurde eine nur mäßige Löslichkeit der Carbanilate von Xylanen in organischen LM festgestellt, wohingegen die entsprechenden Nitrate vollkommen unlöslich waren.<sup>97</sup> Im Ergebnis der Carbanilierung von Xylanen konnten nur geringe Ausbeuten erhalten werden (ca. 30 bis 70 %), auch war die Löslichkeit in organischen LM schlecht. Daraus wurde abgeleitet, daß Anteile an Xylanen in Zellstoffen bei der Analyse der Carbanilate mittels SEC nur teilweise erfaßt werden.

Die Nitrierung ungebleichter bzw. unvollständig gebleichter Zellstoffe (Papierzellstoffe) führte zu Produkten, welche vollständig in THF löslich waren, während die Carbanilierung dieser Papierzellstoffe stets die Bildung unlöslicher Gelpartikel nach sich zog. Verlängerte Reaktionszeiten erbrachten zum Teil etwas bessere Resultate, jedoch blieben stets ungelöste Anteile zurück. Als Ursache dafür wurde die Existenz durch Lignin-Reste vernetzter Polysaccharid-Moleküle angesehen, denn eine vorangestellte Bleiche führte zur Vergrößerung des bei der Carbanilierung gelösten Anteiles. Als Schlußfolgerung aus diesen Untersuchungen wurde der Nitrierung für die Analyse Lignin-haltiger Zellstoffe der Vorzug gegeben.<sup>8</sup>

Bei Carbanilierung einer Reihe gebleichter Zellstoffe wurde eine deutliche Abhängigkeit des Derivatisierungsgrades vom DP festgestellt, was zur Ermittlung zu geringer Molekulargewichte für diese Zellstoffe führte. Offenbar reagierten höhermolekulare Anteile langsamer und unvollständiger als nieder- und mittelmolekulare und fanden sich in Gelpartikeln wieder, welche vor der SEC abzentrifugiert wurden.

Beim Vergleich der Ergebnisse von Carbanilierung und Nitrierung eines ungebleichten und zweier gebleichter Zellstoffe war für die beiden letzteren Proben ein  $P_w$ -Verlust bei der Nitrierung gegenüber der Carbanilierung festzustellen, während der ungebleichte Zellstoff bei der Carbanilierung kaum in Lösung ging. Die Nitrierung aller 3 Proben führte dagegen zu nahezu komplett löslichen Produkten.

Mit den Schwierigkeiten, die einer Carbanilierung von Papierzellstoffen anhaften, befaßt sich auch eine weitere Arbeit.<sup>20</sup> Da bei Versuchen der Direktlösung von Papierzellstoffen in DMAc-LiCl das Hinterbleiben größerer Mengen ungelöster Rückstände beobachtet worden war,<sup>98</sup> wurde die Entwicklung einer geeigneten Methode zur vollständigen Carbanilierung angestrebt. Die Umsetzungen wurden in Pyridin bei 80 °C über 48 h und in DMSO bei 70 °C über 32 h durchgeführt und die Ansätze im Anschluß mit wäßrigem Methanol (50:50, v/v) gefällt. Die so hergestellten Carbanilate wurden mittels SEC-MALLS bzw. SEC und Universalkalibrierung (PS-Standards) analysiert, wobei THF als Eluent diente.

Bei Carbanilierung reiner Cellulosen in DMSO und in Pyridin wurden für die Produkte - unabhängig vom verwendeten LM - identische  $\log M_w(V_e)$ - und  $\log R_g(V_e)$ -Beziehungen gefunden.

Die Carbanilate von Cellulosen mit größerem Gehalt an Hemicellulosen und Lignin wiesen bei Herstellung in Pyridin deutlich höhere Molekulargewichte bei gleichem  $V_e$  auf als bei Synthese in DMSO. Ebenso verhielt es sich mit den Trägheitsradien  $R_g$  für  $CTC_{Pyridin}$ , welche bei gleichem  $V_e$  stets größer waren als für  $CTC_{DMSO}$ . Bei der Synthese in Pyridin wurden demnach kompaktere Moleküle erhalten als bei der Herstellung in DMSO.

Als Erklärung für die Befunde wurde angeführt, daß die Verwendung von Pyridin zu unvollständigerem Umsatz infolge ungenügender Reaktivität der Zellstoffe in diesem LM führt. Möglicherweise rührt dies von der Gelierung der Hemicellulose-Anteile her, vergleichbar mit der Direktlösung hemicellulosehaltiger Celluloseproben in DMAc-LiCl, wo festgestellt wurde, daß gelierende Mannane die Auflösung verhinderten.<sup>98</sup>

Offenbar wurden die CTC-Lösungen in THF vor der SEC-Analyse filtriert, denn Hinweise auf mittels LS beobachtbare Gelteilchen fehlen.<sup>20</sup>

In der Folge einer Vorbehandlung einer lignin- und hemicellulosehaltigen Cellulose mit saurer Chlorit-Lösung über 16 h ( $NaClO_2$ -Lösung,  $pH \approx 4$ ) wies das danach in Pyridin synthetisierte Carbanilat nun ungefähr die gleichen Beziehungen  $\log M_w(V_e)$  und  $\log R_g(V_e)$  auf wie in DMSO hergestellte Carbanilate ohne Vorbehandlung mit Chlorit. Die gefundenen Beziehungen entsprachen jedoch nicht denen für CTC reiner Cellulosen, lagen nun aber näher an ihnen. Als Erklärung für den Befund wurde angeführt, daß durch die Lignin-Anteile ebenfalls eine vollkommene Carbanilierung in Pyridin verhindert wurde, während aufgrund besserer Quellung in DMSO ein vollständigerer Verlauf der Derivatisierung stattfand.

Der unbehandelte Ausgangs-Zellstoff hatte eine Kappa-Zahl von 25 (ca. 4 % Lignin), während sie nach der Behandlung 0,4 betrug (entsprechend 0,05 % Lignin).

Im Ergebnis wird die Carbanilierung von Papierzellstoffen ausschließlich in DMSO empfohlen. Allerdings waren die  $M_w$  der von reinen Cellulosen gewonnenen  $CTC_{DMSO}$  gegenüber den  $CTC_{Pyridin}$  um 15 % verringert, was gegen diese Empfehlung spricht.

Neben Synthesen von CTC, deren Durchführung in heterogenen Systemen erfolgten, wurde auch über eine homogene Derivatisierung in DMAc-LiCl direktgelöster Cellulosen berichtet.<sup>21</sup> Die Auflösung in DMAc-LiCl geschah durch Erhitzen der Cellulose-Suspensionen in DMAc unter Rückfluß für 20-30 min ( $K_p = 166^\circ C$ ), Zugabe von LiCl nach Abkühlen auf  $100^\circ C$  und Rühren bei  $70^\circ C$  über 2 h im Fall hochmolekularer Proben. Anschließend erfolgte die Zugabe von PhNCO und Umsetzung über 2 bis 3 h bei 60 bis  $70^\circ C$ .

Nach Vernichtung von überschüssigem PhNCO durch Zugabe von Methanol erfolgte die Isolierung der Produkte durch Fällung in Methanol oder 70 % wäßriges Methanol,

Waschen mit  $H_2O$  und Trocknung im Vakuum. Die elementaranalytisch bestimmten Stickstoffgehalte lagen in mehreren Fällen deutlich oberhalb der theoretischen 8,09 %, was auf ungenügende Reinigung zurückzuführen ist. Eine durch die Autoren vorgenommene Beurteilung der Vollständigkeit der Substitution ist daher obsolet. Außerdem zeigt sich, daß die von *Evans et al.* empfohlene einmalige Fällung in 70 % Methanol offensichtlich nicht ausreichend ist für die quantitative Abtrennung der niedermolekularen Begleitprodukte.

Die erhaltenen Carbanilate wurden mittels SEC analysiert, wobei sowohl universelle Kalibrierung mit PS-Standards als auch Kalibrierung mit einer CTC-Probe mit breiter MWD angewandt wurden.

Eine vollständige Auflösung von Baumwoll-Linters in DMAc-LiCl konnte nicht erreicht werden; durch Umsetzung der Suspension mit PhNCO wurde jedoch Derivatisierung unter Auflösung erzielt.

Alle übrigen gebleichten Cellulose-Materialien waren klar löslich (Holz-, Stroh-, Regenerat- und mikrokristalline Cellulose). LS-Messungen ergaben jedoch, daß mikrokristalline Cellulose nicht molekulardispers gelöst vorlag und stabile Aggregate auch bei sehr hoher Verdünnung bestanden.

Die SEC zweier Carbanilate mit hohem  $M_w$ , hergestellt aus Baumwoll-Linters und einer Sulfit-Cellulose, führte zur Elution von nur 80 % bzw. 30 % der zur Trennung aufgegebenen Probenmengen. Die  $M_w$  der eluierten Fraktionen lagen 50 bis 60 % unterhalb der mittels statischer LS bestimmten  $M_w$  der unfraktionierten Proben. Dies kann nur heißen, daß höhermolekulare Anteile in Form von Aggregaten im Säulensystem zurückgeblieben waren. Ausgehend von der angewandten Methode zur Direktlösung in DMAc-LiCl wurden offenbar unvollständig carbanilierte Produkte erhalten, die teils in Form von Aggregaten in THF löslich waren.

## 4 Polymeranalytik

### 4.1 Größenausschlußchromatographie<sup>3</sup>

Die Größenausschlußchromatographie (SEC) ist eine als Säulenchromatographie durchgeführte Flüssigkeitschromatographie, welche die Trennung der gelösten Makromoleküle nach ihrem hydrodynamisch wirksamen Volumen ( $V_h$ ) ermöglicht.  $V_h$  steht im Zusammenhang mit der Größe der Makromoleküle, ihrer Solvation und der Temperatur.

Bei der Chromatographie wird der Übergang der gelösten Moleküle aus der mobilen in die stationäre Phase durch die freie Wechselwirkungsenthalpie  $\Delta G$  beschrieben, welche im wesentlichen vom Wechselwirkungspotential  $\varepsilon$  abhängt. Bezogen auf das kritische Potential  $\varepsilon_c$  spricht man für den Fall  $\varepsilon > \varepsilon_c$  vom Adsorptions- und bei  $\varepsilon < \varepsilon_c$  vom Ausschlußmodus der Chromatographie. Bei  $\varepsilon = \varepsilon_c$  handelt es sich um Chromatographie am kritischen Punkt. Für die Trennung nach dem Ausschlußmodus sind ausschließlich entropische Effekte verantwortlich, während die Adsorptionschromatographie (HPLC) überwiegend auf enthalpischen Effekten beruht.

Grundlage des Trennprozesses bei der SEC ist die spezifische Verteilung der gelösten Makromoleküle im LM, welches sich innerhalb bzw. außerhalb der Gelporen befindet. Damit ist nicht das poröse und gequollene Gel selbst die stationäre Phase, sondern das LM in seinen Poren. Entsprechend der Porengrößenverteilung im verwendeten Gel, der Menge und der Form der Poren verteilen sich die Polymermoleküle in diesen beiden Phasen, und der Konzentrationsausgleich in kommunizierenden Räumen ist daher die Triebkraft des Trennprozesses.

Der für die Verteilung zur Verfügung stehende Porenraum ist vom jeweiligen Knäuelvolumen abhängig, so daß es bei der SEC zu einer Trennung der Makromoleküle in Abhängigkeit von diesem Parameter kommt (Größenausschluß). Mit abnehmender Größe der Moleküle nimmt die Elutionszeit zu, weil der verfügbare Porenraum zunimmt. Bei der HPLC werden Moleküle gleicher Funktionalität in umgekehrter Reihenfolge eluiert, und am kritischen Punkt gibt es keinen Zusammenhang zwischen Molekülgröße und Elutionszeit.

Das Elutionsvolumen ( $V_e$ ) ist die Summe aus Totvolumen der Säule und dem Bruchteil des Gesamtporenvolumens, welches einem gegebenen Anteil der Polymermoleküle einer Probe zugänglich ist. Das Totvolumen erhält bei der SEC den Namen oberes Ausschluß- oder Zwischenkornvolumen ( $V_0$ ). Die Trennschwelle (oder unteres Ausschlußvolumen) ist dadurch gekennzeichnet, daß sich  $V_e$  mit abnehmender Größe der eluierten Moleküle nicht mehr ändert.

Im Trennbereich zeigt  $V_e$  eine logarithmische Abhängigkeit vom  $M_w$ , so daß die Auflösung bei der SEC von der Größe der Molmasse der Makromoleküle abhängig ist.

## 4.2 Bestimmung von Molmassen und Trägheitsradien von Homopolymeren<sup>3</sup>

Sämtliche monodisperse Komponenten eines realen Polymeren eluieren aufgrund thermodynamischer (Größe der Triebkraft für die Trennung) und kinetischer Einflüsse (z.B. Diffusion) in der Form von Gauss-Profilen, welche einander stark überlagern. Eine Verstärkung dieses Effektes tritt durch die instrumentell bedingte Peak-Verbreiterung ein. Letztlich werden daher unaufgelöste Konzentrationspeaks erhalten, und jeder Punkt im Elugramm ist auch bei höchster Auflösung stets durch Beiträge vieler Komponenten bestimmt. Auf der Basis unkorrigierter Elutionskurven berechnete MWD können deshalb Anteile vortäuschen, die im Polymeren nicht vorhanden sind. Eine Korrektur von Elutionskurven ist möglich, jedoch nicht trivial.

Zusätzlich wirkt sich die Lösungskonzentration auf die Lage von  $V_e$  aus. Dieser Effekt kann ausgeschlossen werden, wenn das Produkt aus dem Volumen aufgegebener Probelösung (in  $\text{cm}^3$ ), Probekonzentration (in  $\text{g/l}$ ) und Grenzviskositätszahl (in  $\text{l/g}$ ) einen Wert  $\leq 0,05$  ergibt. Für die SEC-Analyse eines CTC mit einem  $M_w = 10^6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  ( $[\eta] = 0,7 \text{ l/g}$ )<sup>12</sup> unter Verwendung einer Injektorschleife von  $200 \mu\text{l}$  Volumen darf daher die Konzentration der aufgegebenen Lösung  $140 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  nicht überschreiten.

Elutionskurven werden durch geeignete Verfahren zur konzentrationsproportionalen Aufzeichnung der Elution erhalten, wie z.B. RI-, UV- oder IR-Detektion.

Das am meisten verbreitete Verfahren zur Berechnung von MWD aus Elutionskurven von Polymeren, für welche keine Standards verfügbar sind, ist die universelle Kalibrierung. Sie beruht auf der Erkenntnis, daß das Produkt aus Grenzviskositätszahl und  $M_w$  ein universeller Kalibrierparameter für die SEC ist. Es gilt:

$$\lg(M_{w(1)}[\eta]_1) = \lg(M_{w(2)}[\eta]_2) \quad (4.2.1)$$

$[\eta]$  - Grenzviskositätszahl (intrinsische Viskosität)

Index 1 - Kalibrierstandard

Index 2 - Polymerprobe

Für eine direkte und absolute Bestimmung des Molekulargewichtes der getrennten Fraktionen ist zusätzlich zur konzentrationsproportionalen Detektion eine Detektion mit Absolutmethoden notwendig. Hierfür ist eine größere Zahl von Methoden verfügbar, doch ist nur das Messen der Lösungsviskosität sowie der Lichtstreuung (LS) mit der Durchflusstechnik verträglich. Im Falle der LS sind mit Anwendung der Vielwinkel-Laserlicht-Streuung (MALLS) gegenüber der Kleinwinkel-Laserlicht-Streuung (LALLS) weitergehende Aussagen möglich, weil die Möglichkeit zur Messung weiterer Parameter, wie z.B. der Trägheitsradien ( $R_g$ ), besteht.

Für die Molekülgrößendetektion gilt, daß die Intensität ( $I$ ) des Detektorsignales von Konzentration und Molmasse abhängig ist, weshalb stets die gleichzeitige Bestimmung der Konzentration erforderlich ist.

$$I \sim c \cdot M^\beta \quad (4.2.2)$$

$c$  - Massekonzentration (m/v)

LS:  $\beta = 1$

Viskosimetrie:  $\beta = a_\eta$  der Kuhn-Mark-Houwink-Gleichung

Lichtstreuemethoden besitzen den Vorteil, daß eine voraussetzungsfreie und absolute Bestimmung des  $M_w$  möglich ist und einzig das Brechungsindexinkrement ( $dn/dc$ ) sehr genau ermittelt werden muß, da es für die Konzentrationsbestimmung mittels RI-Detektor benötigt wird und in die optische Konstante  $K$  der LS eingeht (Gleichung 4.2.6).

Bei der  $M_w$ -Bestimmung mittels LS-Detektion ist keine vollständige Wiederfindung der aufgegebenen Probe zur Bestimmung des  $M_w$  des eluierten Probenanteiles notwendig, während dies für eine fehlerfreie Anwendung der viskosimetrischen  $M_w$ -Bestimmung gegeben sein muß. Letzteres Verfahren setzt weiterhin die Anwendbarkeit des universellen Kalibrierprinzips voraus.

Bei der Lichtstreuung erfolgt die Abgabe der Streustrahlung in alle Raumrichtungen. Die Intensität ( $I$ ) der Streustrahlung nimmt mit dem Quadrat des Abstandes  $r$  von Streuvolumen zum Detektor ab und ist winkelabhängig. Um vom jeweiligen Meßaufbau unabhängige Resultate zu erhalten, wird die gemessene Streuintensität mit dem Abstandsquadrat ( $r^2$ ) multipliziert und auf die Intensität des eingestrahlt Lichtes ( $I_0$ ) und das Streuvolumen des Detektors ( $V_0$ ) bezogen. Die so definierte Größe wird als reduzierte Streuintensität oder Raleigh-Verhältnis ( $R_\theta$ ) bezeichnet:

$$R_\theta = \frac{I(\theta)r^2}{I_0V_0} \quad (4.2.3)$$

Für den gesuchten Anteil der Streustrahlung der gelösten Makromoleküle gilt:

$$\Delta R_\theta = R_\theta(\text{Lösung}) - R_\theta(LM) = KcRT \left( \frac{\partial c}{\partial \pi} \right)_T \quad (4.2.4)$$

Die reziproke reduzierte Streuintensität ist demnach proportional zur Konzentrationsabhängigkeit des osmotischen Druckes ( $\pi$ ):

$$\frac{Kc}{R_\theta} = \frac{1}{RT} \left( \frac{\partial \pi}{\partial c} \right)_T \quad (4.2.5)$$

In der optischen Konstante  $K$  sind alle optischen Parameter des zu untersuchenden Systems zusammengefaßt:

$$K = \frac{4\pi^2 n_0^2}{N_L \lambda_0^4} \left( \frac{dn}{dc} \right)^2 \quad (4.2.6)$$

$n_0$  Brechungsindex des LM

$N_L$  AVOGADROsche Zahl

$\lambda_0$  Wellenlänge des Primärlichtes

$K$  ist Null, wenn  $dn/dc$  Null ist, LM und gelöstes Polymer also übereinstimmende Brechungsindizes besitzen. In diesem Fall tritt keine LS durch die Polymermoleküle auf.

Der osmotische Druck einer Lösung von Makromolekülen der Molmasse  $M$  beträgt:

$$\pi = RT \left( \frac{c}{M} + A_2 c^2 + A_3 c^3 + \dots \right) \quad (4.2.7)$$

Durch Einsetzen der Gleichung 4.2.5 in Gleichung 4.2.7 und Differenzieren nach  $c$  ergibt sich die für monodisperse makromolekulare Proben geltende Lichtstreuungsgleichung. Bei Berücksichtigung der Polydispersität kann abgeleitet werden, daß  $R_\theta$  proportional zur gewichtsmittleren Molmasse  $M_w$  ist.

$$\frac{Kc}{R_\theta} = \frac{1}{M_w} + 2A_2 c + 3A_3 c^2 + \dots \quad (4.2.8)$$

Meist ist  $A_3 c^2 \ll A_2 c$ , so daß nur das Glied mit dem 2. Virialkoeffizienten  $A_2$  zu berücksichtigen ist, wobei es sich bei selbigem um den 2. Virialkoeffizienten der Osmose und nicht um jenen der LS handelt. Für MWD nicht zu großer Breite und in guten LM gilt jedoch:

$$\frac{A_2(\text{Osmose})}{A_2(\text{LS})} \approx \frac{M_w}{M_n} \quad (4.2.9)$$

Eine Winkelabhängigkeit der Streustrahlung tritt auf, wenn die charakteristische Dimension der streuenden Makromoleküle  $D > \lambda/20$  ist und damit mehrere Streuzentren in einem Molekül vorhanden sind. Auf diese Weise kommt es zu intramolekularer Interferenz der ausgesandten Streustrahlung. Diese nimmt aufgrund des größeren werdenden Gangunterschiedes mit zunehmendem Winkel  $\theta$  zu, so daß die Intensität der Streustrahlung in dieser Richtung abnimmt.



Eine Winkelabhängigkeit der Streustrahlung ist weiterhin durch die Abhängigkeit des Streuvolumens vom Beobachtungswinkel und durch die Polarisierung des eingestrahlten Primärlichtes gegeben. Diese beiden Einflüsse werden durch Auswerteprogramme kommerzieller LS-Detektoren berücksichtigt, während der Beitrag der intramolekularen Interferenz durch die Messung der Streuintensitäten bei verschiedenen Winkeln und Extrapolation auf den Winkel  $\theta = 0^\circ$  eliminiert werden kann. Zu diesem Zweck erfolgt die MALLS-Detektion mittels 18 im Kreis angeordneten Dioden im Winkelbereich von beispielsweise  $18^\circ$  bis  $135^\circ$ .

Die interferenzfreie Geradeausstreuung selbst ist natürlich nicht meßbar, da sie von dem viel intensiveren Primärlicht überlagert wird.

Aus der Winkelabhängigkeit der Streustrahlung ergibt sich der Formfaktor  $P(\theta)$ , welcher als das Verhältnis der Streuintensität beim Streuwinkel  $\theta$  (Interferenz) zur Streuintensität beim Streuwinkel 0 (interferenzfrei) definiert ist:

$$P(\theta) = \frac{I(\theta)}{I(\theta = 0)} \quad (4.2.10)$$

Der Formfaktor steht im Zusammenhang mit dem Betrag des Streuvektors  $q$  und dem Trägheitsradius ( $R_g$ , Gleichung 4.2.12).

Für kleinere streuende Makromoleküle ist die Winkelabhängigkeit der Streuintensität proportional  $\sin^2\theta/2$ , so daß  $R_g^2$  unabhängig von der Größe des Streuwinkels berechnet werden kann, während die Streuintensität großer Moleküle ( $M_w > 10^6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) dafür auf  $\theta \rightarrow 0$  extrapoliert werden muß.

Die Lichtstreugleichung 4.2.8, erweitert um den Formfaktor, lautet:

$$\frac{Kc}{R_\theta} = \frac{1}{M_w P(\theta)} + 2A_2c \quad (4.2.11)$$

Für den reziproken Formfaktor gilt:

$$\frac{1}{P(\theta)} = 1 + \frac{1}{3} q^2 R_g^2 \quad (q^2 R_g^2 \ll 1) \quad (4.2.12)$$

$q$  – Betrag des Streuvektors

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2} \quad (4.2.13)$$

$$\lambda = \frac{\lambda_0}{n_0}$$

$\lambda_0$  - Wellenlänge der Laserlichtquelle im Vakuum

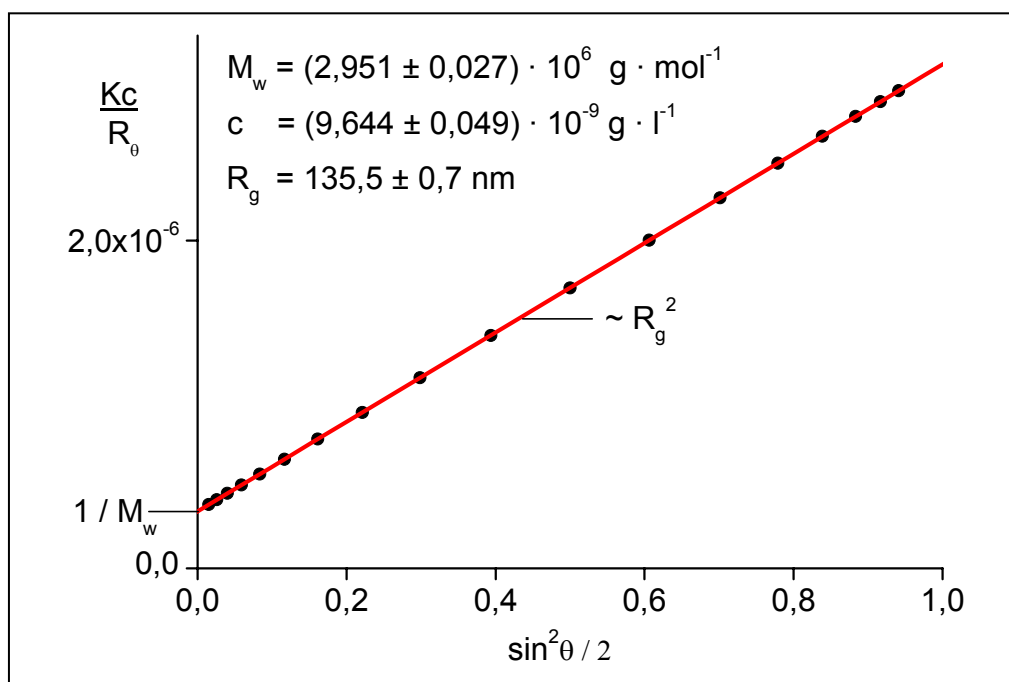
$n_0$  - Brechungsindex des Lösungsmittels

Durch Einsetzen in Gleichungen 4.2.12 und 4.2.11 ergibt sich damit:

$$\frac{Kc}{R_\theta(\theta, c)} = \frac{1}{M_w} \left( 1 + \frac{16\pi^2}{3\lambda^2} R_g^2 \sin^2 \theta / 2 \right) + 2A_2c \quad (4.2.14)$$

Gleichung 4.2.14 bildet nun die Grundlage für die Auswertung von Lichtstreuexperimenten an Lösungen von Makromolekülen, wobei sich die gewichtsmittlere Molmasse  $M_w$  aus den Extrapolationen  $\theta \rightarrow 0$  und  $c \rightarrow 0$  ergibt. Für diese Operation der doppelten Extrapolation sind verschiedene graphische Verfahren entwickelt worden; am gebräuchlichsten ist das Zimm-Diagramm.

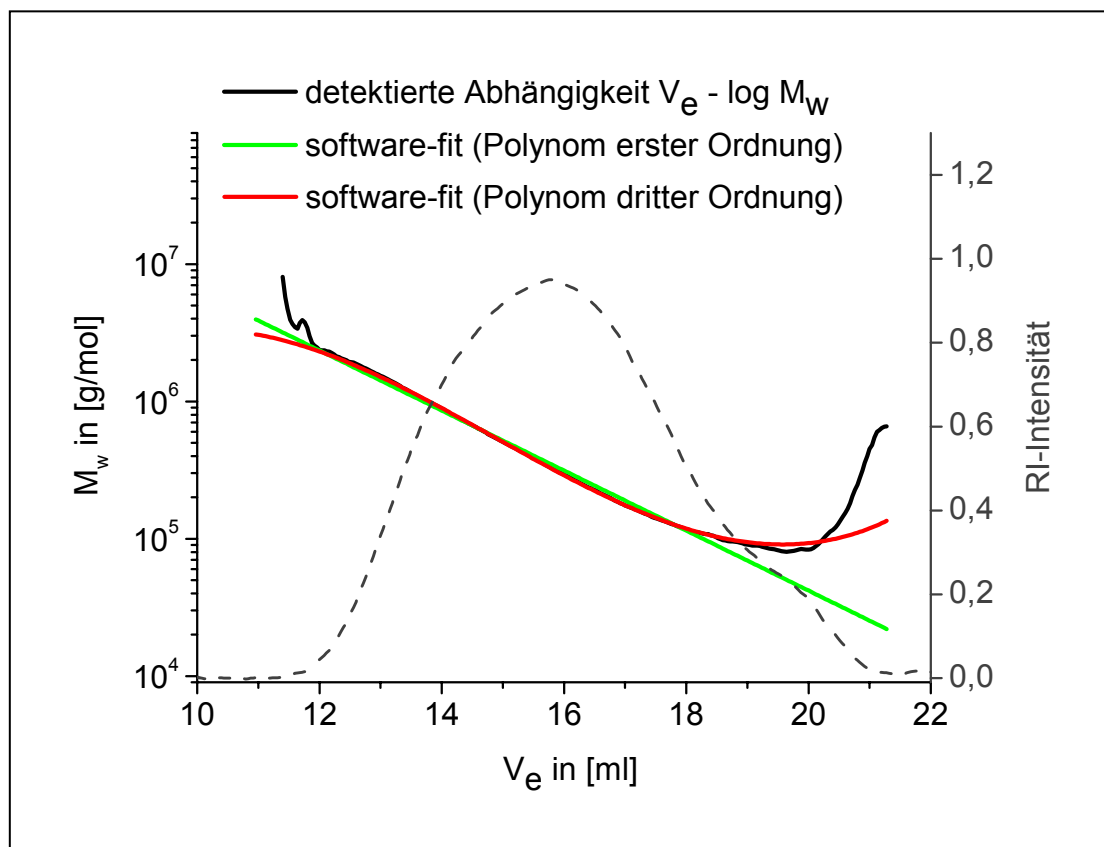
Am Beispiel einer durch Trennung mittels SEC in THF erhaltenen Fraktion einer CTC-Probe wird das Verfahren veranschaulicht, wobei die Konzentrationen im Eluat so gering sind, daß eine Extrapolation  $c \rightarrow 0$  unterbleiben kann. (**Abb. 4.2.1**). Aus diesem Grund ist bei der Auswertung der LS-Daten nach der Trennung mittels SEC auch die Vernachlässigung des Gliedes  $2A_2c$  statthaft.<sup>3, 99</sup>



**Abb. 4.2.1** Zimm-Diagramm einer mittels SEC abgetrennten Fraktion eines CTC mit einem mittleren  $M_w = 819.600 \text{ g/mol}$ . Die schwarzen Punkte sind die Meßpunkte der 18 Streulichtdetektoren, die rote Gerade ist die Extrapolationsfunktion auf den Streuwinkel  $\theta = 0^\circ$ .

Die Berechnung der Molmasse erfolgt nach Gleichung 4.2.14 aus dem Ordinatenabschnitt, das z-Mittel des Trägheitsradiusquadrates  $R_g^2$  wird aus der Winkelabhängigkeit der Streuintensität erhalten.

Bei geringen Polymerkonzentrationen und kleinen Streuintensitäten werden bei Messungen mit SEC-MALLS starke Signalschwankungen beobachtet. Weiterhin kann es vorkommen, daß die Trennung nahe der Ausschlußgrenze sowie nahe der Trennschwelle nur noch unvollständig erfolgt. Die Abhängigkeit  $\log M_w$  von  $V_e$  ist dann nicht mehr dieselbe wie bei guter Trennung (lineare Abhängigkeit). Um Werte für mittlere Molekulargewichte sowie MWD zu erhalten, wird mit der üblicherweise verwendeten Software ASTRA zuerst eine Anpassung der gemessenen  $\log M_w(V_e)$ -Kurve an ein Polynom oder eine Exponentialfunktion vorgenommen. Dies kann im Fall größerer Abweichungen zu fehlerhaften Molekulargewichten der einzelnen Polymerfraktionen und damit auch zu Abweichungen bei den mittleren Molmassen sowie der MWD führen (**Abb. 4.2.2**).



**Abb. 4.2.2** Anpassung der mittels SEC-MALLS an einem CTC erhaltenen  $\log M_w(V_e)$ -Kurve mittels Polynomfunktionen.

### 4.3 Bestimmung von Molmassenverteilungen und Mittelwerten der Molmasse<sup>3, 100</sup>

Sind die mittleren  $M_w$  der Polymere sowie ihre Konzentrationen  $c$  in den einzelnen bei der SEC eluierten Fraktionen bekannt (z.B. Bestimmung mit RI + MALLS), lässt sich daraus die Molmassenverteilung (MWD) für die gesamte Polymerprobe errechnen. Zunächst wird die integrale MWD nach Gleichung 4.3.1 berechnet und dabei die Summe aller Massenanteile des Polymeren auf eins normiert.

$$I_k(M_w) \equiv \sum_{m=1}^K \frac{c_w(M_w)}{c_0} \cong I(M_w) = 1 \quad (4.3.1)$$

$$c_0 = \sum_{w=1}^k c_w \quad (4.3.2)$$

$I_k(M_w)$  - diskrete MWD

$I(M_w)$  - kontinuierliche (wirkliche) MWD

Die Ermittlung von  $I(M_w)$  aus  $I_k(M_w)$  bedient sich öfters der Glättung, was u.U. zu Fehlern führen kann.

Aus der integralen MWD wird die differentielle durch lineare Differentiation nach der Molmasse erhalten (4.3.3).

$$m(M_w) = \frac{dI(M_w)}{dM_w} \quad (4.3.3)$$

Die Darstellung von integraler und differentieller MWD erfolgt durch Auftragung von  $I(M_w)$  über  $\log M_w$ . Im Falle der differentiellen MWD ist  $I(M_w)$  die differentielle Gewichtsfraction, im Falle der integralen MWD ist es die kumulative Gewichtsfraction.  $dm/d\log M_w$  wird über  $\log M_w$  aufgetragen (Beispiel in **Abb. 4.3.1**).

Die Verteilungskurven lassen sich gut durch die Mittelwerte  $M_n$ ,  $M_w$  und  $M_z$  beschreiben, welches Momente der Dichtefunktion der Häufigkeitsverteilung von ganzzahliger Ordnung sind. Daneben werden auch Exponentenmittel wie Viskositäts-, Sedimentations- und Diffusionsmittel bestimmt.

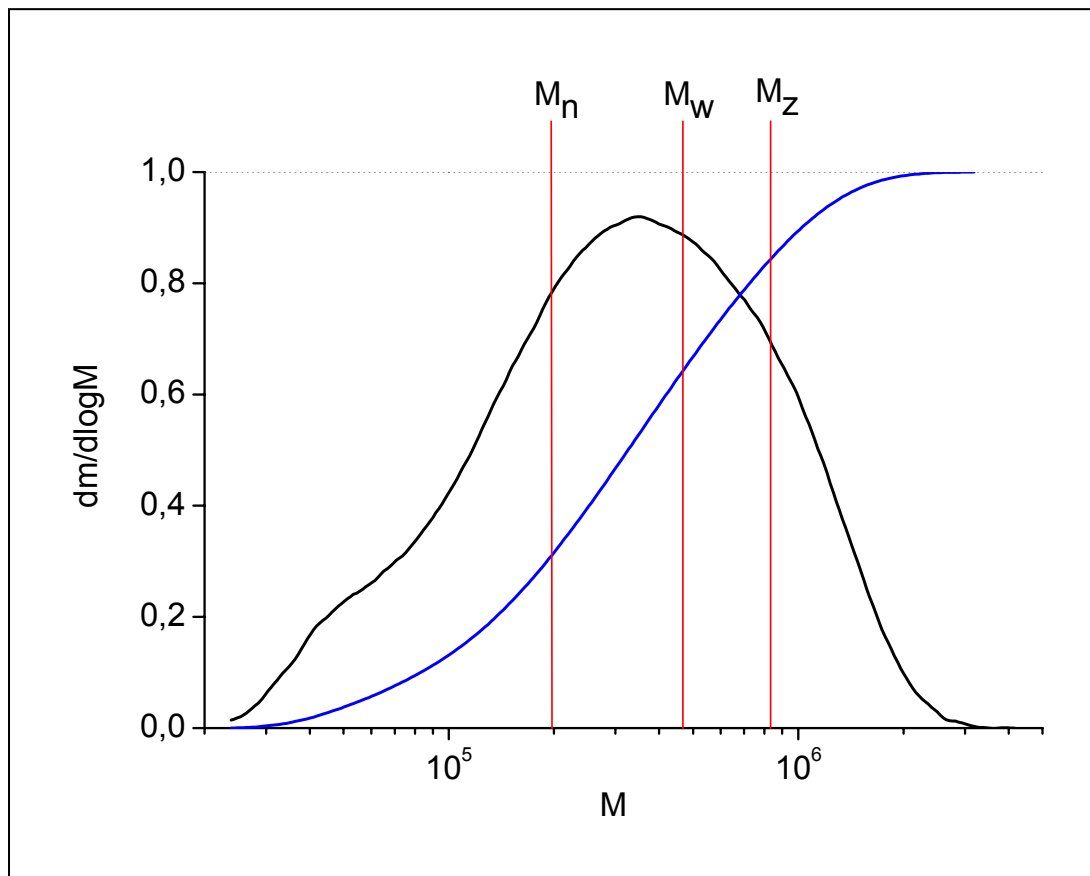
$$M_n = \frac{\sum_i n_i M_i}{\sum_i n_i} = \frac{\sum_i w_i}{\sum_i w_i M_i^{-1}} \quad (4.3.4)$$

$$M_w = \frac{\sum_i w_i M_i}{\sum_i w_i} = \frac{\sum_i n_i M_i^2}{\sum_i n_i M_i} \quad (4.3.5)$$

$$M_z = \frac{\sum_i z_i M_i}{\sum_i z_i} = \frac{\sum_i w_i M_i^2}{\sum_i w_i M_i} = \frac{\sum_i n_i M_i^3}{\sum_i n_i M_i^2} \quad (4.3.6)$$

Es gilt:  $M_n \leq M_w \leq M_z$

Zumeist werden  $M_w$  und  $M_n$  für Beurteilungen herangezogen, wobei  $M_w$  bei Veränderungen im mittel- und höhermolekularen Anteil von Polymerproben sensativer ist als  $M_n$ .  $M_n$  verändert sich dagegen stärker, wenn sich der niedermolekulare Anteil einer Polymerprobe ändert. Der Polydispersitätsindex (PDI) ist ein Maß für die Uneinheitlichkeit von Polymerproben. Er ist das Verhältnis verschiedener Mittelwerte, zumeist von  $M_w$  und  $M_n$ . Er beträgt 1, wenn jedes Makromolekül die gleiche Masse besitzt.



**Abb. 4.3.1** Integrale und differentielle MWD sowie mittlere Molmassen einer CTC-Probe ( $M_w = 461.200$ ,  $M_n = 196.500$ ,  $PDI = M_w / M_n = 2,35$ ).

Anstelle der Mittelwerte der Molmasse lassen sich die Mittelwerte des Polymerisationsgrades  $P$  ( $P_w$ ,  $P_n$ ,  $P_z$ ) verwenden. Gleiches gilt für Molmassenverteilungen an deren Stelle Polymerisationsgradverteilungen ermittelt werden können. Molmasse und MWD werden mittels Division durch das Molekulargewicht der Monomereinheiten in Polymerisationsgrade und Polymerisationsgradverteilungen umgerechnet.

Die Betrachtung von P und Polymerisationsgradverteilungen ist vorteilhaft, da auf diese Weise Vergleiche zwischen einem Ausgangspolymer und daraus durch Derivatisierung gewonnen Polymeren möglich sind.

#### 4.4 Untersuchung verzweigter Makromoleküle<sup>3, 100</sup>

Makromoleküle können linear oder verzweigt sein, wobei Verzweigungen nach ihrer Länge in Kurzketten- und Langkettenverzweigungen (KKV bzw. LKV) unterteilt werden. KKV bestehen nur aus wenigen Monomereinheiten und beeinflussen daher vor allem die Festkörpereigenschaften der Polymeren, während LKV stärkere Auswirkungen auf die Lösungseigenschaften haben und daher gut an diesen erkannt werden können. So wird die Molekülstruktur durch LKV dichter, was sich in einer veränderten Abhängigkeit der Dimension von der Molmasse äußert. Unter gleichen Bedingungen werden z.B. geringere Trägheitsradien bei gleicher Molmasse im Vergleich zu linearen Makromolekülen gleicher Zusammensetzung gefunden.

Der Befund der verringerten Dimension wird als Kontraktion bezeichnet. Entsprechend eluieren Makromoleküle mit LKV bei der SEC auch später als entsprechende lineare Makromoleküle gleicher Molmasse.

Durch LKV verringert sich die Interpenetration der Makromoleküle mit LM-Molekülen und auch mit anderen Makromolekülen, was sich mit im Vergleich zu linearen Makromolekülen veränderten Abhängigkeiten der intrinsischen Viskosität und des zweiten Virialkoeffizienten  $A_2$  von M zeigt.

$R_g$  und  $[\eta]$  beschreiben die Dimension der Makromoleküle, so daß Kontraktionsfaktoren definiert werden können.  $g$  wird als geometrischer,  $g'$  als Viskositätskontraktionsfaktor bezeichnet.

$$g = \frac{\langle R_g^2 \rangle_{i,v}}{\langle R_g^2 \rangle_{i,l}} \quad (M_w = \text{const.}) \quad (4.4.1)$$

$$g' = \frac{[\eta]_{i,v}}{[\eta]_{i,l}} \quad (M_w = \text{const.}) \quad (4.4.2)$$

i - Der Index i bedeutet, daß Bestimmungen bei unterschiedlichen Lösungszuständen durchgeführt werden können

v - verzweigt

l - linear

Der Kontraktionsfaktor ist eine Funktion von:

- 1 der Funktionalität der Verzweigung
- 2 der Uneinheitlichkeit der Molmasse der Makromoleküle
- 3 der MWD der Kettenstücke zwischen den Verzweigungspunkten
- 4 der Verteilung der Zahl an LKV bei einer bestimmten Molmasse

Mittels SEC erfolgt eine Auftrennung der Polymermoleküle in Fraktionen mit schmaler MWD, so daß bei Berechnung von  $g$  oder  $g'$  aus  $R_g$  bzw.  $[\eta]$  der Fraktionen näherungsweise von monodispersen Fraktionen ausgegangen werden kann. Daher bleibt als Variable im Wesentlichen die MWD der Kettenstücke zwischen den Verzweigungspunkten. Diese kann jedoch nicht ohne weiteres ermittelt werden.

Für molmasseneinheitliche Makromoleküle mit  $m$  trifunktionellen statistischen Verzweigungen gilt näherungsweise ( $m \gg 1$ ):

$$g(3) = \left[ \left( 1 + \frac{m}{7} \right)^{0,5} + \frac{4m}{9\pi} \right]^{-0,5} \quad (4.4.3)$$

Für tetrafunktionellen Verzweigungen gilt:

$$g(4) = \left[ \left( 1 + \frac{m}{6} \right)^{0,5} + \frac{4m}{3\pi} \right]^{-0,5} \quad (4.4.4)$$

Um die Zahl an LKV exakt zu bestimmen, muß aus den Meßgrößen stets  $g_0$  bestimmt werden, d.h. für die verzweigte und die lineare Polymerproben muß die unge störte Dimension realisiert sein ( $A_2=0$ ). Bei der Berechnung getroffene Annahmen sind von erheblichem Einfluß auf die numerischen Werte, so daß der Vergleich von Kontraktionsfaktoren sinnvoller ist.

Ein weiteres Problem ist die Sicherstellung, daß die zur Berechnung von Kontraktionsfaktoren nötigen Moleküldimensionen der unverzweigten Makromoleküle richtig sind, d.h. die als Referenz gemessene Polymerprobe in der Tat linear ist.

Außerdem ist die Möglichkeit gegeben, daß LKV vorgetäuscht werden, vor allem durch Molekülassociationen, die insbesondere bei thermodynamisch schlechtem Lösungszustand auftreten können. Die Güte des thermodynamischen Lösungszustandes nimmt mit zunehmender Molmasse ab, so daß es zur Kontraktion der Makromoleküle ohne Vorliegen von LKV kommt.

Der Kontraktionsfaktor ist molmassenunabhängig, wenn die Zahl an LKV pro Makromolekül in der gesamten Probe gleich ist. In diesem Fall würden die  $\log M - \log R_g$  - bzw.  $\log M - \log [\eta]$  Kurven zu jener der linearen Probe parallelverschoben. Dieser

Fall ist jedoch nicht wahrscheinlich. Statt dessen ist mit einer Abnahme von  $g$  mit zunehmender Molmasse zu rechnen, z.B. wenn die Zahl an Monomereinheiten pro LKV konstant ist. In aller Regel wird also ein geringerer Anstieg der  $\log M - \log R_g$  - bzw.  $\log M - \log [\eta]$  Kurven zu beobachten sein, insbesondere treten auch nichtlineare Relationen auf. Die Exponenten der Beziehungen  $R_g = k \cdot M^{a(R_g)}$  (3.1.3, Kap. 3.1) sowie der Kuhn-Mark-Houwink-Gleichung (KMH-Gleichung) nehmen für verzweigte im Vergleich zu linearen Makromolekülen mit zunehmender Zahl an Verzweigungen ab und liegen dann nahe oder unterhalb von 0,5.

$$M = k \cdot [\eta]^{a(\eta)} \quad (\text{KMH-Gleichung}) \quad (4.4.5)$$

Der thermodynamische Lösungszustand muß jedoch nicht zwangsläufig schlecht sein, wie Messungen von  $A_2$  in solchen Fällen belegen ( $A_2$  ist klar positiv).

Der reziproke Exponent von Gleichung 3.1.3 wird als fraktale Dimension  $d_f$  bezeichnet:  $d_f = 1/a(R_g)$ . Der Exponent  $a(R_g)$  liegt normalerweise zwischen 0,33 und 1,0,  $d_f$  dementsprechend zwischen 1 und 3 (**Tab. 4.4.1**).  $d_f$  beschreibt also die geometrische Dimension der gelösten Makromoleküle, wobei Messungen oft gebrochene Zahlen ergeben. So ist  $d_f = 1,7$  für Knäuel linearer Ketten in guten LM.

Mit dem Konzept der fraktalen Dimension kann auch die starke Veränderung des Exponenten  $a(A_2)$  der  $A_2$  -  $M$  - Beziehung von  $a(A_2) = 0,20 \pm 0,03$  für lineare Ketten zu  $a(A_2) = 0,65 \pm 0,15$  für statistisch verzweigte Ketten erklärt werden.<sup>101</sup>

Mit der Bestimmung der  $A_2$  -  $M$  - Beziehung ist somit eine gute Möglichkeit der Verzweigungsanalyse gegeben.

**Tab. 4.4.1    Fraktale Dimension verschiedener Körper.**

Dimension	$a(R_g)$	$d_f$
harte Kugeln	0,33	3
flache Scheibe	0,5	2
dünnes Stäbchen	1,0	1





## 5.2 Einfluß von Vorbehandlung und Voraktivierung auf die Reaktivität von Cellulose bei der Carbanilierung

Reine Cellulosen weisen bei der Carbanilierung stark wechselnde Reaktivität auf, was sich in der Vollständigkeit bzw. Unvollständigkeit ihrer Auflösung bei der Derivatisierung zeigt. Es wird eine ausgeprägte Abhängigkeit der Auflösung und der dafür erforderlichen Zeit vom verwendeten LM beobachtet,<sup>94</sup> wobei nur polare aprotische LM für die Carb-anilierung geeignet sind.

Der allgemeine Ablauf der Carbanilierung läßt an mehreren Stellen Variationen zu, welche die Reaktivität beeinflussen können. Daneben sind verschiedene Verfahren der Vorbehandlung möglich.

An erster Stelle steht die Trocknung der Cellulose-Proben vor ihrer Umsetzung, welche auf verschiedene Weise erfolgen kann. Prinzipiell ist eine Trocknung sinnvoll, weil in Cellulose-Proben meist mehrere Prozente H<sub>2</sub>O enthalten sind, welches mit PhNCO zu Diphenylharnstoff reagiert. Die trockene Cellulose wird anschließend im LM dispergiert und durch Zugabe von PhNCO unter Rühren und Erwärmen zur Reaktion gebracht. Reaktivitätsbeeinflussende Parameter sind dabei Art und Menge des LM, Reaktionstemperatur und -zeit, aber auch die Intensität der Benetzung mit dem LM.

Trocknungen erfolgten in der vorliegenden Arbeit entweder bei 60 °C im Trockenschrank über P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> unter vermindertem Druck (10 kPa) oder durch Vakuumtrocknung bei RT (10<sup>-3</sup> bis 10<sup>-2</sup> mbar), jeweils über 2 d. Als LM für die Carbanilierung wurden vorrangig DMSO und Pyridin verwendet, daneben auch DMAc, DMF, DMAc-LiCl sowie Lösungen von LiClO<sub>4</sub> in Pyridin. Die Versuche mit den einzelnen LM wurden mit allen 3 in dieser Arbeit verwendeten Cellulose-Proben durchgeführt.

Die Cellulosen wurden grob von Hand zerkleinert und anschließend in Soxhlet-Extraktoren mit Aceton extrahiert, um hydrophobe Verunreinigungen (Fette, Wachse, Harze) zu entfernen, die zur Behinderung der Derivatisierung und zu Beeinträchtigungen des chromatographischen Systems bei der Analyse mittels SEC führen können.

Die Carbanilierungsansätze setzten sich aus ca. 100 mg getrockneter Cellulose, 50 ml LM und 5 ml PhNCO zusammen, so daß das molare Verhältnis von Isocyanat zu Hydroxylgruppen 25:1 betrug. Dies war notwendig, um über den gesamten Umsetzungszeitraum eine stets ausreichende Menge PhNCO sicherzustellen, da dessen Konzentration durch die Nebenreaktionen mit der Zeit abnimmt.<sup>19</sup> Die Ansätze wurden in vorgeheizten Ölbädern temperiert und mittels Magnetrührer langsam gerührt.

### 5.2.1 Carbanilierung in DMSO

Bei Verwendung von DMSO als LM für die Carbanilierung resultierten meist nahezu klare Lösungen; bei einigen Versuchen blieben jedoch geringe Mengen faseriger Partikel übrig, welche sich auch bei deutlich verlängerter Reaktionszeit nur schwer oder überhaupt nicht auflösten.

Als optimale Reaktionstemperatur wurde 70 °C ermittelt. Bei niedrigeren Temperaturen (40 und 50 °C) erfolgte keine vollständige oder nur eine sehr langsame Auflösung (60 °C), während höhere Temperaturen (getestet bis 110 °C) die Auflösung zwar wesentlich beschleunigten, allerdings auch mit verstärktem Ketten-Abbau zu rechnen war.<sup>7</sup> Auf systematische Untersuchungen bei höheren Temperaturen als 70 °C wurde daher verzichtet. Bei 70 °C waren bei Umsetzung nicht-aktivierter Cellulose Reaktionszeiten von etwa 1 bis 2 d nötig, um klare Lösungen zu erhalten.

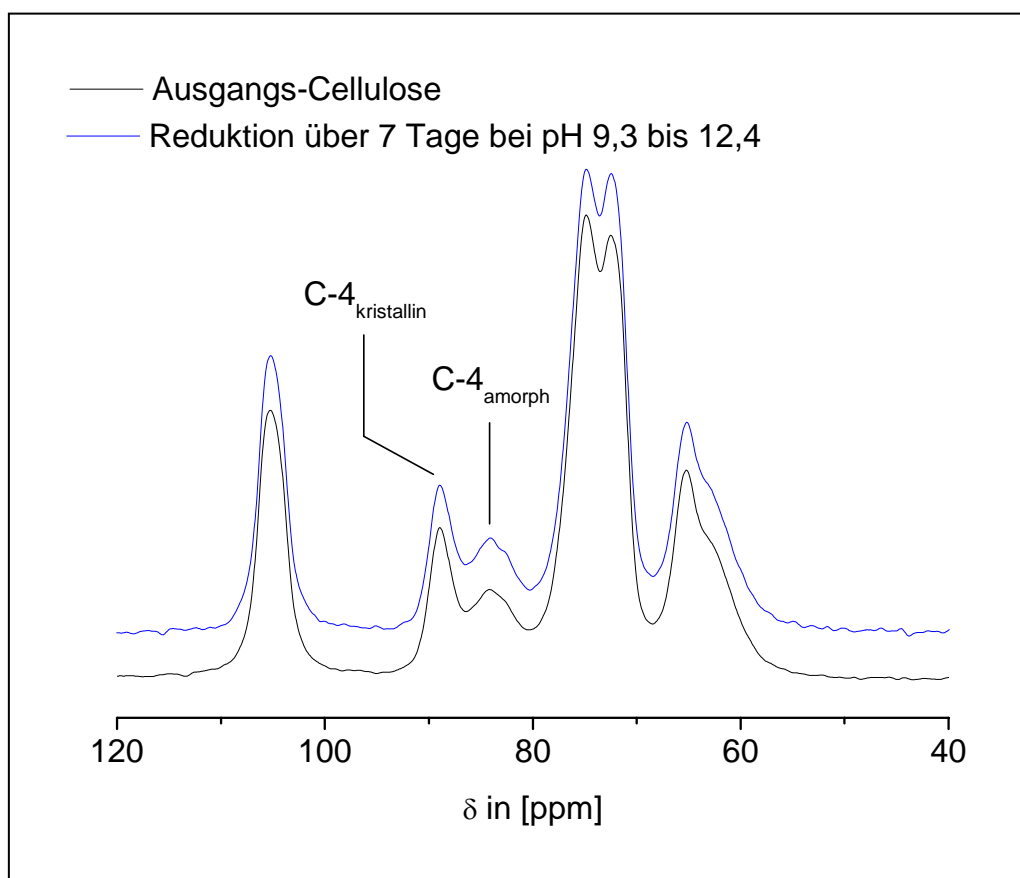
Eine Trocknung der Ausgangs-Cellulosen mittels Vakuumtrocknung an Stelle einer Trocknung bei 60 °C brachte keine merkliche Beschleunigung der Auflösung und verhinderte auch nicht das gelegentliche Auftreten geringer Anteile faserigen Rückstandes. Dies konnte jedoch sicher verhindert werden, indem die Cellulose durch Evakuieren unter gleichzeitigem Rühren in DMSO dispergiert wurde. Diese Behandlung führte zu anfangs starker Desorption von Gas von der dispergierten Probe. Nach Beendigung der Unterdruckbehandlung (ca. 15 min) wurde auf Normaldruck erhöht und die Umsetzung durch Zugabe von PhNCO gestartet. Diese forcierte Benetzung der Cellulose hatte auch zur Folge, daß sich die Zeiten bis zum Erhalt klarer Lösungen deutlich verkürzten (4 bis 12 h).

Voraktivierung von Cellulose-Proben durch Quellung in Wasser führte zu einem sehr günstigen Verlauf der Carbanilierung. Die Quellung wurde unter kräftigem Rühren über ca. 12 h bei RT durchgeführt, und nach Absaugen auf Fritten wurde bei RT vakuumgetrocknet, denn eine Wärmetrocknung hätte sicherlich wieder zur Verschlechterung der Reaktivität geführt. So stellte *Leipner* fest, daß eine aus einer Salzsäuremelze regenerierte Cellulose-Probe nach darauf folgender Vakuumtrocknung eine mit der BET-Methode bestimmte spezifische Oberfläche von 14,9 m<sup>2</sup>/g besaß. Durch Trocknung derselben Probe bei 40 °C sank die spezifische Oberfläche auf 1,4 m<sup>2</sup>/g.<sup>49</sup>

Durch die Voraktivierung mittels H<sub>2</sub>O-Quellung verkürzte sich die Reaktionszeit bis zum Erhalt klarer Lösungen bei der Carbanilierung in DMSO auf weniger als 5h. Diese durch die H<sub>2</sub>O-Aktivierung bewirkte deutliche Reaktivitätssteigerung steht im scheinbaren Widerspruch zu dem Befund einer signifikant höheren Quellkraft von DMSO im Vergleich zu Wasser.<sup>102</sup> Die Quellung von Cellulose in DMSO ist jedoch stark verzögert und kann sich über einen Zeitraum von mehreren Stunden hinziehen, so daß auch die Zugänglichkeit von Cellulose nur langsam ansteigt.<sup>103</sup> Die H<sub>2</sub>O-

Aktivierung ist somit sinnvoll, weil sie hilft, unnötig lange Reaktionszeiten zu vermeiden, welche wiederum höhere Umsätze in den Nebenreaktionen nach sich ziehen würden.

Eine Reduktion der Probe ES-2 mit  $\text{NaBH}_4$  in leicht alkalischem Milieu über unterschiedliche Zeiträume ( $\frac{1}{2}$  h bis 7 d) führte nach Auswaschen und Vakuumtrocknung zu einer ähnlichen Steigerung der Reaktivität. Im Falle der Reduktion über 7 d wurde zu Beginn ein pH-Wert von 9,3 und am Ende von 12,4 bestimmt. Die Vermutung, daß es zu einer partiellen Dekristallisation der Cellulose gekommen sein könnte, bestätigte sich nicht. Für den Ausgangsstoff und die reduzierte Probe wurde jeweils ein Kristallinitätsgrad von 53 % bestimmt. Die Bestimmung erfolgte mittels CP/MAS- $^{13}\text{C}$ -NMR, Dekonvolution und Integration der Signale des C-4 der Cellulose (**Abb. 5.2.1**). Das Signal der C-4 amorpher Anteile liegt bei 84 ppm, das der C-4 des kristallinen Anteiles bei 88 ppm.<sup>104</sup>



**Abb. 5.2.1** CP-MAS-NMR-Spektren von ES-2 vor und nach einer Reduktion mit  $\text{NaBH}_4$ . Der pH-Wert stieg während der Reaktion von 9,3 auf 12,4 an, der Kristallinitätsgrad beider Proben beträgt 53 %.

Ausschließliche Ursache für die beobachtete Reaktivitätssteigerung durch Quellung in Wasser und verdünnte Natronlauge ist demnach die teilweise Zerstörung größerer

fibrillärer Aggregate, welche in ungequollenem Zustand die zugängliche Oberfläche der Cellulose bestimmen.<sup>25</sup>

Aus den mittels Elementaranalyse (EA) bestimmten Stickstoffgehalten wurden die DS der in DMSO hergestellten, gereinigten und getrockneten Carbanilate im Mittel zu 2,90 (2,76 bis 3,08) berechnet, wobei die Meßwerte um etwa 0,1 % [N], entsprechend einem DS von ca. 0,1, streuen. Eine klare Abhängigkeit des DS vom Herstellungsverfahren ist nicht zu erkennen – es wurden stets Werte nahe 3,0 erreicht (**Abb. 5.2.2**).

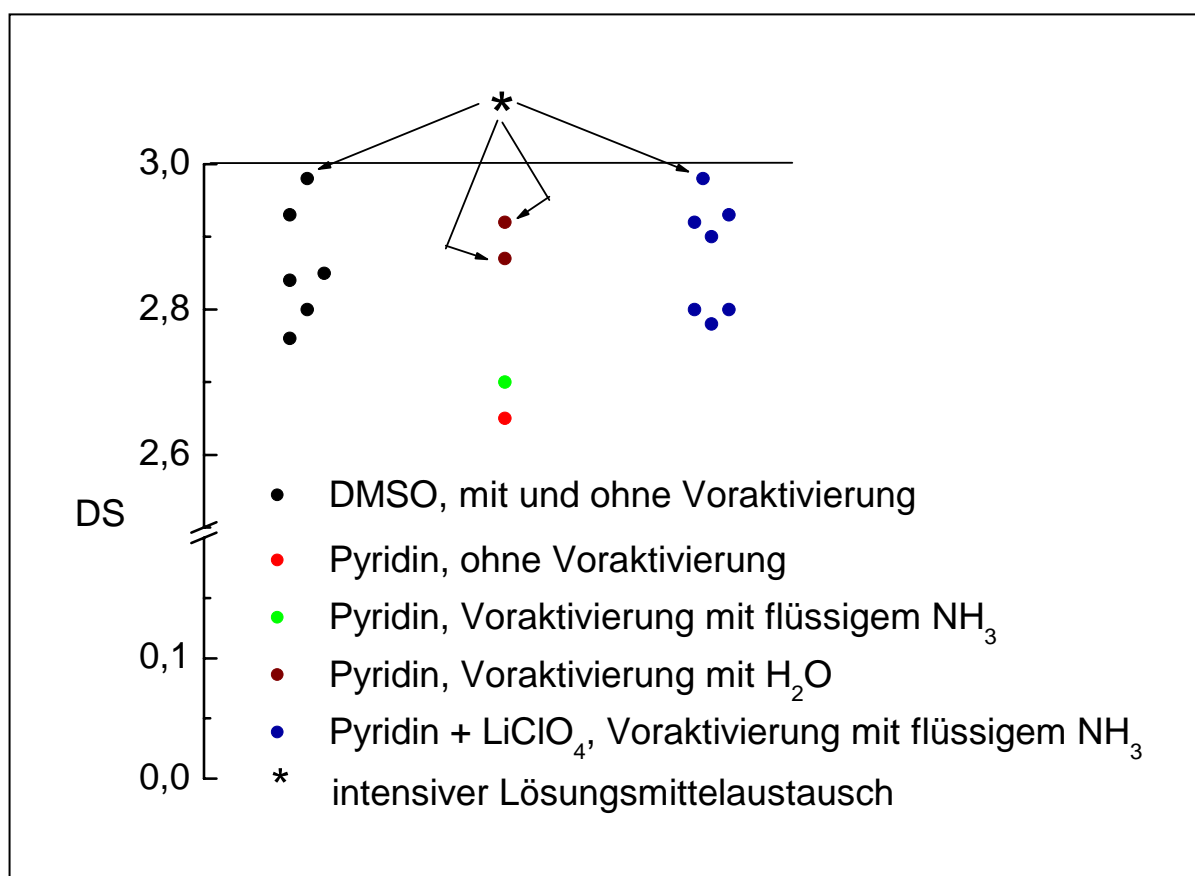
### 5.2.2 Carbanilierung in Pyridin

Die Auflösung sowohl ofengetrockneter als auch vakuumgetrockneter Cellulose bei Carbanilierung in Pyridin war stets unvollständiger als bei Einsatz von DMSO. Verlängerungen der Reaktionszeiten führten nicht zu vollständiger Klärung der trüben Lösungen. Durch die Vakuum-Behandlung der Cellulose-Suspensionen bei RT unter Rühren ließ sich hier ebenfalls eine Reaktivitätssteigerung erreichen. Die Auflösung erfolgte vollkommener, und die notwendigen Reaktionszeiten sanken. Außerdem wurde die Aktivierung mit flüssigem  $\text{NH}_3$  mit und ohne LM-Austausch (LMA) erprobt, wobei letzteres Verfahren zu besseren Ergebnissen führte. Die Durchführung erfolgte in Anlehnung an das Verfahren von *Evans et al.*,<sup>19</sup> welche 0,5 ml Pyridin und 5 ml  $\text{NH}_3$  auf 50 mg Cellulose verwendeten und anschließend 2 h stehen ließen, gefolgt vom Abdampfen des  $\text{NH}_3$ . In eigenen Versuchen wurden 1 ml Pyridin auf 100 mg Cellulose und eine zum vollständigen Suspendieren jeweils ausreichende Menge  $\text{NH}_3$  (ca. 10 ml) verwendet und 2 bis 6 h bei etwa  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  aktiviert. Nach der allmählichen Verdampfung des  $\text{NH}_3$  wurde vorsichtig evakuiert, ohne größere Anteile des Pyridins zu entfernen. Nach Zugabe der Hauptmenge an Pyridin und von  $\text{PhNCO}$  wurde umgesetzt. Nach 2 d Reaktion wurden auf diese Weise fast klare Lösungen erhalten, während die Auflösungsgeschwindigkeit nicht merklich größer war als bei Umsetzung nicht-aktivierter Cellulosen.

Als deutlich wirksamere und außerdem einfachere Methode der Voraktivierung erwies sich auch hier die  $\text{H}_2\text{O}$ -Quellung, gefolgt von Vakuumtrocknung bei RT. Die Carbanilierung wasseraktivierter Cellulosen ergab kristallklare Lösungen bereits nach weniger als 12 h, wenn zusätzlich die intensive Benetzung der Cellulose mit Pyridin unter Vakuum und Rühren bis zum Ende der Gasabgabe erfolgte. Da bei dieser Behandlung größere Mengen an Pyridin verdampfen können ( $K_p = 115\text{ }^\circ\text{C}$ ), wurde mit Eiswasser gekühlt, wodurch gleichzeitig ein niedrigerer Enddruck erreicht und die Behandlung zeitiger beendet werden konnte. Die Benetzung während der Vakuum-Behandlung konnte außerdem durch Ultraschall-Einwirkung verbessert werden. Die-

se Behandlung muß jedoch mit Vorsicht angewandt werden, weil die Gefahr von Polymerabbau besteht. Die Ergebnisse der  $P_w$ -Bestimmung entsprechend präparierter CTC spiegeln dies allerdings nicht wider (Kap. 5.4.1), so daß kurzzeitige Anwendung von Ultraschall nicht zu hoher Energien hilfreich sein kann.

Die erreichten Substitutionsgrade zeigen bei Carbanilierung in Pyridin eine deutlichere Abhängigkeit von Voraktivierung und Reaktionsführung als bei Verwendung von DMSO, was sich mit der viel besseren Quellung von Cellulose in DMSO begründet. Auch zeigt sich, daß die Carbanilierung in Pyridin nicht so vollständig verläuft wie in DMSO oder 20 %-iger  $\text{LiClO}_4$ -Lösung in Pyridin (**Abb. 5.2.2**).



**Abb. 5.2.2** Vergleich elementaranalytisch bestimmter Substitutionsgrade unterschiedlich synthetisierter Carbanilate von 3 Chemiezellstoffen.

### 5.2.3 Carbanilierung in Pyridin- $\text{LiClO}_4$

Neben der Carbanilierung von Cellulose in reinen organischen LM wurden auch Versuche mit Lösungen verschiedener Lithium- und Zinksalze in Pyridin und DMSO durchgeführt. Während Salzzusätze zu DMSO zu keiner Steigerung der Auflösungsgeschwindigkeit führten, beschleunigte insbesondere der Zusatz von  $\text{LiClO}_4$  zu Pyridin die Umsetzungen. In der Folge wurden Untersuchungen zur Abhängigkeit der

Auflösung von Cellulose in den Ansätzen sowie des DS der Carbanilate von der Voraktivierung und Vorbehandlung bei Verwendung von 20 %-iger  $\text{LiClO}_4$ -Lösung in Pyridin als Reaktionsmedium durchgeführt. Diese Salzkonzentration wurde gewählt, da zur Auflösung des  $\text{LiClO}_4$  nur auf ca. 50 °C erwärmt werden mußte und höhere Konzentrationen keine merklichen Verbesserungen der Reaktivität erbrachten.

Die Verwendung dieses LM zur Carbanilierung nicht-voraktivierter Cellulose führte zur Bildung klarerer Lösungen als Umsetzungen in reinem Pyridin. Allerdings konnte z.B. keine vollständige Umsetzung eines gebleichten und nicht voraktivierten Linters in Pyridin oder in Pyridin- $\text{LiClO}_4$  erreicht werden.

Eine dramatische Steigerung der Reaktivität war möglich, wenn die Voraktivierung mit flüssigem  $\text{NH}_3$  in Gegenwart einer geringen Menge Pyridin (s.o.) mit anschließendem LMA gegen die Salzlösung vorgenommen wurde. Die Cellulose befand sich dadurch in einem stark gequollenen Zustand und löste sich nach Zugabe von  $\text{PhNCO}$  rasch auf. Die Auflösung war begleitet von einer anfänglichen Bildung von Gelteilchen aufgrund starker Quellung der teilderivatisierten Cellulose. Eine Direktauflösung von Cellulose in 20-%igem  $\text{LiClO}_4$  in Pyridin konnte nicht festgestellt werden.

Es waren Lösezeiten von etwa 2 h bis herab zu ca. 1 min zu beobachten, abhängig von der Zeitdauer der  $\text{NH}_3$ -Aktivierung und der Wirksamkeit des LMA. Während eine zwei- bis sechsstündige Voraktivierung und ein einfacher LMA zu Lösezeiten von etwa 2 h führten, konnte durch vorsichtiges Evakuieren und Rühren wiederum eine verbesserte Benetzung der Cellulose und damit ein deutlicher Reaktivitätsgewinn erzielt werden. Die niedrigsten Lösezeiten von nur wenigen min ließen sich auf diese Weise erreichen, wobei eine  $\text{NH}_3$ -Aktivierung über 2 h ausreichend war.

Der LMA mußte mit der ca. 50 °C warmen Salzlösung durchgeführt werden, da  $\text{LiClO}_4$  bei RT nicht im ausreichenden Maße löslich ist. Bei 50 °C ist die Reaktivität des  $\text{PhNCO}$  bereits ausreichend hoch, was ebenfalls ein Grund für die große beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit war.

Für die teilweise großen erzielten Umsetzungsgeschwindigkeiten sind die aktivierende Wirkung des flüssigen  $\text{NH}_3$ , der intensive LMA und die Quellkraft der  $\text{LiClO}_4$ -Lösung in ihrer Kombination verantwortlich. Die in flüssigem  $\text{NH}_3$  stattfindende intrakristalline Quellung und starke Auflockerung der gesamten Cellulosestruktur führten zur Schaffung einer großen inneren Oberfläche. Diese ist die Voraussetzung für eine intensive Benetzung des Ausgangsmaterials mit der Salzlösung, wobei eine Entfernung von  $\text{NH}_3$  sowie in der Cellulosestruktur enthaltener Gase durch Rühren und Evakuieren zur weiteren Verbesserung der Benetzung führt. Die Quellung in der Salzlösung beruht höchstwahrscheinlich auf der Koordination der  $\text{Li}^+$ -Ionen durch die Sauerstoff-Atome der Cellulose, analog zu den Lösungen von Cellulose in  $\text{DMAc-LiCl}^{105}$  oder Salzschnmelzen (z.B.  $\text{LiClO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{LiSCN} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ).<sup>49</sup> Weiterhin bewirkt

Pyridin die Lockerung der Wasserstoffbrückenbindungen der Cellulose, da es als Protonenakzeptor fungiert. Ob die Perchlorationen einen Beitrag zur Cellulose-Quellung leisten, ist nicht ohne weiteres zu klären, denn einerseits sind sie nur sehr schwache Protonenakzeptoren ( $pK_S(\text{HClO}_4) = -9$ ), andererseits gehören sie zu den Chaotropen, welche auf Wasserstoffbrückenbindungen beruhende Strukturen, z.B. von flüssigem Wasser oder Protein-Addukten, stören können.<sup>1</sup>

Wechselwirkungen von Perchlorat- mit  $\text{Li}^+$ -Ionen sind jedoch gering, wie sich an der Festkörperstruktur von  $\text{LiClO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  zeigt. In diesem Salz werden die  $\text{Li}^+$ -Ionen allein durch  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle koordinativ abgesättigt.<sup>49</sup> Die schwachen Wechselwirkungen zwischen  $\text{Li}^+$ - und  $\text{ClO}_4^-$ -Ionen begründen die gute Löslichkeit von  $\text{LiClO}_4$  in vielen LM und auch die große Hygroskopizität des wasserfreien Salzes. Die  $\text{Li}^+$ -Ionen in der Lösung von  $\text{LiClO}_4$  in Pyridin sind daher gut verfügbar für die Koordination mit Pyridin und Cellulose.

#### 5.2.4. Carbanilierung in DMF, DMAc und DMAc-LiCl

Die Carbanilierung in DMF und DMAc führte zu unbefriedigenden Ergebnissen. Selbst nach Voraktivierung mit  $\text{H}_2\text{O}$ , Vakuumtrocknung und intensiver Benetzung mit den LM durch Evakuieren konnte in keinem Fall eine vollständige Auflösung erzielt werden. Daneben traten bei 2-tägiger Reaktion weit stärkere Verfärbungen auf (dunkelbraun) als bei Umsetzungen in Pyridin, wo es zur Bildung von gelblichen bis gelben Lösungen kam, während die ausreagierten Ansätze in DMSO meist nur leicht gelb gefärbt waren. Die starken Verfärbungen in DMF und DMAc lassen auf den gesteigerten Ablauf von Nebenreaktionen schließen.

Bei der Erwärmung von Cellulose-Lösungen in DMAc-LiCl kommt es zu deutlicher Depolymerisation, insbesondere bei Temperaturen über 80 °C. Zumindest zum Teil sind dafür das primäre Kondensationsprodukt von DMAc, das *N,N*-Dimethylaminoacetoacet-amid, welches die Verkürzung der Cellulose-Ketten durch eine peeling-Reaktion bewirkt, sowie *N,N*-Dimethylketeniminium-Ionen, welche die glycosidischen Bindungen statistisch angreifen, verantwortlich.<sup>23, 24</sup> Beide Spezies wurden auch bei Erwärmung von reinem DMAc nachgewiesen, Cellulose wird demnach auch in reinem DMAc bei Temperaturen von über 80 °C abgebaut.

In DMAc-LiCl direktgelöste Cellulose läßt sich vollständig mit PhNCO umsetzen, weil das Problem der Zugänglichkeit der Hydroxylgruppen durch das Auflösen bereits überwunden ist. *Terbojevich et al.* berichteten allerdings von erheblichen Problemen beim Versuch des vollständigen Lösen von Cellulose-Proben in DMAc-LiCl mit der von ihnen angewandten Methode; es wurden keine molekulardispersen Lösungen



erhalten.<sup>21</sup> Die anschließende Carbanilierung führte ebenso nicht zu molekular-dispersen Lösungen der Produkte (Kap. 3.3.2).

Beim Versuch der Carbanilierung in DMAc-LiCl unvollständig gelöster Cellulose (ES-1) konnte keine komplette Umsetzung erreicht werden. Suspendierte Cellulose-Flocken wurden durch die Umsetzung mit PhNCO nicht gelöst. Bei Verwendung von DMAc-LiCl als LM für die Carbanilierung muß demnach von Beginn an ein guter Lösungszustand gegeben sein, was durch entsprechende Voraktivierung mit H<sub>2</sub>O oder NH<sub>3</sub> erreichbar ist. Die Reaktivität von Cellulose in DMAc-LiCl ist für die Carbanilierung ungenügend, weshalb der Derivatisierung in einem reinen LM wie Pyridin der Vorzug zu geben ist.

### 5.2.5 Zusammenfassung

Die Eignung der erprobten LM für die Carbanilierung von Cellulose wird in Tab. 5.2.1 wiedergegeben.

**Tab. 5.2.1**

	Vollständigkeit und Geschwindigkeit der Auflösung <b>ohne</b> Voraktivierung	Vollständigkeit und Geschwindigkeit der Auflösung <b>mit</b> Voraktivierung	
DMSO	+	++ (H <sub>2</sub> O)	
Pyridin	-	++ (H <sub>2</sub> O)	+ (NH <sub>3</sub> + LMA)
Pyridin-LiClO <sub>4</sub>	+	++ (NH <sub>3</sub> + LMA)	
DMF, DMAc	--	-- (H <sub>2</sub> O)	
DMAc-LiCl	-- (Einsatz in DMAc-LiCl unvollständig gelöster Cellulose)		

### 5.3 Reinigung der Carbanilate

Bei der Carbanilierung von Cellulose bilden sich wechselnde Mengen der niedermolekularen Nebenprodukte Diphenylharnstoff und Triphenylcyanursäure. Außerdem entstehen bei der Beseitigung von überschüssigem PhNCO am Ende der Umsetzung entsprechende Mengen an Methylcarbanilat (Kap. 3.3.1). Diese Nebenprodukte erschweren oder verhindern eine Analytik der Carbanilate und sollten daher abgetrennt werden. Bereits durch geringe Mengen an Nebenprodukten werden elementaranalytisch bestimmte Stickstoff-Gehalte verfälscht (**Tab. 5.3.1**), während bei der SEC durch größere Mengen an Nebenprodukten eine Verschlechterung der Trennung zu erwarten ist.

**Tab. 5.3.1**

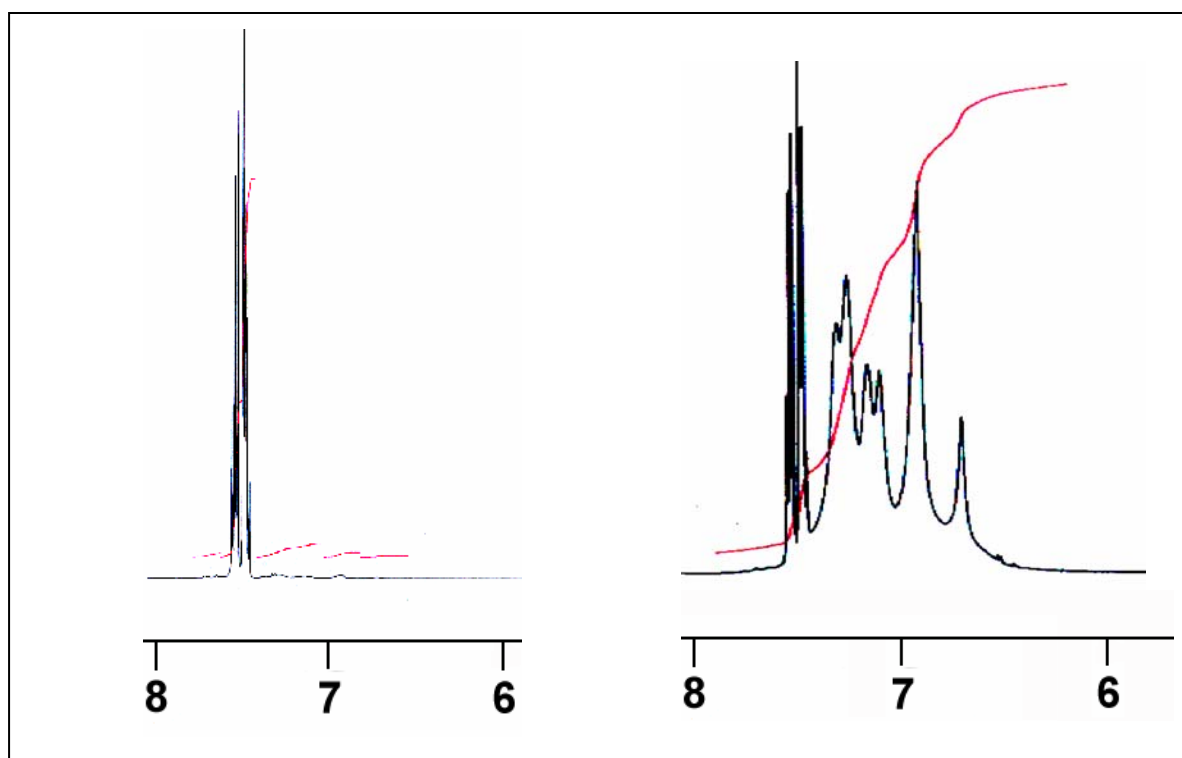
Produkt	Stickstoff-Gehalt in [%]
CTC	8,09
Diphenylharnstoff	13,20
Methylcarbanilat	9,27
Triphenylcyanursäure	11,76

Mehrere Autoren führen die Reinigung von CTC durch Fällung der Reaktionsmischungen in Ethanol an, gefolgt von einer zweiten Fällung in Wasser nach der Wiederauflösung in THF oder Dioxan.<sup>12, 15</sup> Da die 3 Nebenprodukte in H<sub>2</sub>O praktisch unlöslich sind, ist dieser zweite Fällungsschritt jedoch nutzlos. Diphenylharnstoff und Triphenylcyanursäure weisen darüber hinaus nur eine sehr begrenzte Löslichkeit in wässrigem Methanol auf,<sup>19</sup> so daß größere Mengen mit einer einmaligen Fällung in Methanol-Wasser-Mischungen ebenfalls nicht vollständig zu entfernen sind.

Fällungen von CTC-Lösungen in reine Alkohole wie Ethanol<sup>15</sup> und Methanol<sup>13</sup> sowie Extraktion mit Alkoholen oder LM wie Petrolether<sup>16, 95, 96</sup> und Toluol<sup>83</sup> sind jedoch prinzipiell abzulehnen, da hierbei niedermolekulare Anteile der Carbanilate verloren gehen.<sup>83</sup> In der Folge ist keine Repräsentation der Ausgangs-Cellulosen durch die Derivate mehr gegeben.

Bei Fällungen in 10-fache Überschüsse an wässrigem Methanol ermittelten *Evans et al.* das Optimum an Selektivität bei einer Zusammensetzung von Methanol-H<sub>2</sub>O 70:30 (v/v).<sup>19</sup> Der große Überschuß an Fällungsmittel bewirkte, daß auch bei Einsatz von LM hoher Lösekraft (wie DMSO) für die Carbanilierung keine Beeinträchtigung der Ausfällung eintrat.

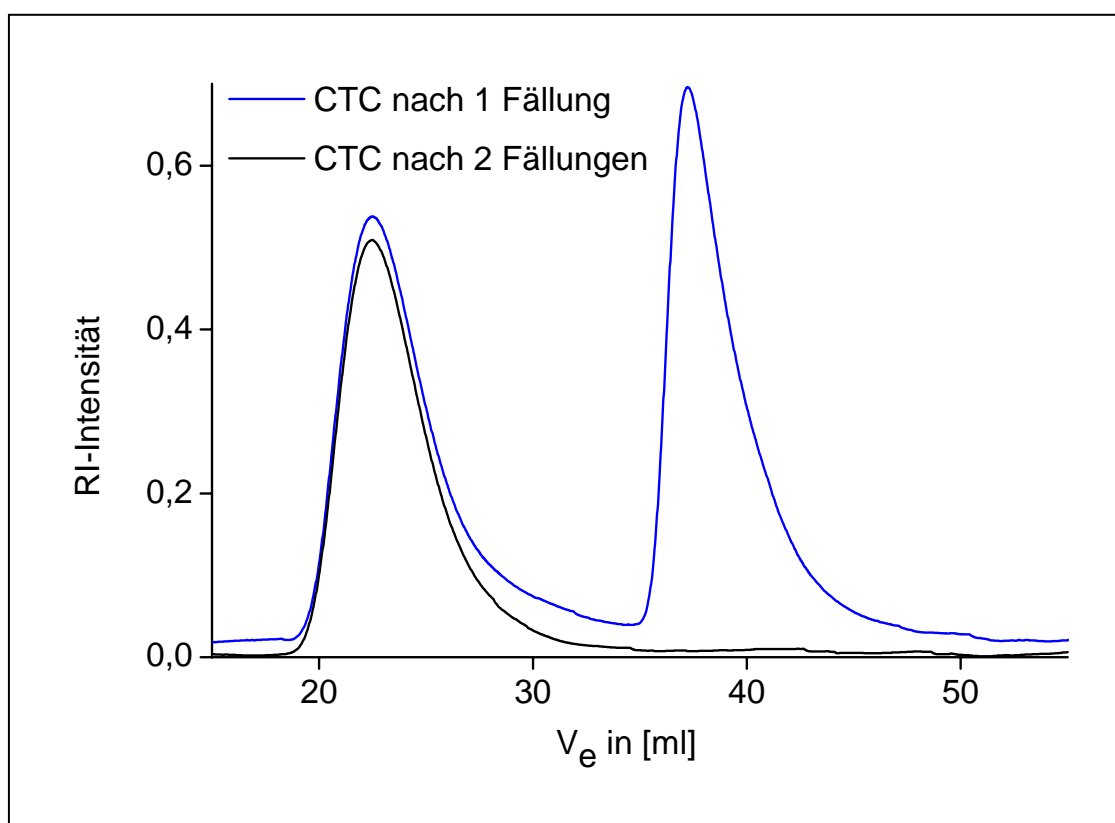
Dieses Verfahren schien daher für die Aufarbeitung von Carbanilierungsansätzen das am meisten geeignete und wurde in der vorliegenden Arbeit ausschließlich verwendet. Es zeigte sich jedoch, daß eine vollkommene Entfernung der niedermolekularen Nebenprodukte mit einer einmaligen Fällung nicht erreicht werden kann. So weist das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum eines Carbanilates, welches in DMSO synthetisiert und durch Fällung und Abzentrifugieren isoliert worden war, praktisch nur die scharfen Signale der Verunreinigungen auf (linker Spektrenausschnitt in **Abb. 5.3.1**). Das Verhältnis von CTC zu Nebenprodukten in den Ansätzen war allerdings größer als 1 zu 60, denn bei der Synthese wurden 5 ml PhNCO auf 100 mg Cellulose eingesetzt.



**Abb.5.3.1** Nach Fällung des Syntheseansatzes in 70:30 MeOH-H<sub>2</sub>O erhaltenes CTC ist stark verunreinigt (links). Erneutes Lösen und Fälln führten zur Abtrennung der Hauptmenge der verbliebenen Nebenprodukte (rechts). Die Aromatensignale des Polymeren geben sich durch die typische Verbreiterung zu erkennen.

Durch wiederholtes Lösen in Aceton und Fälln des Carbanilates wurde dieses weiter gereinigt, was mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie und SEC verfolgt wurde (rechter Spektrenausschnitt in **Abb. 5.3.1**, **Abb. 5.3.2**). Die Niederschläge wurden nach vollständiger Ausfällung abzentrifugiert, mehrfach mit wäßrigem Methanol ausgewaschen und vakuumgetrocknet. Erst nach 4-maliger Fällung waren die Signale der niedermolekularen Verunreinigungen vollständig verschwunden.

Die Kristallisation der kaum in 70%-igem Methanol löslichen Nebenprodukte ist oft verzögert und setzt häufig erst beim Stehen der Suspensionen über mehrere Stunden ein. In einigen Fällen kam es jedoch zum sofortigen Auskristallisieren bei der Fällung, wodurch der entstandene Niederschlag überwiegend aus den Nebenprodukten bestand. Da diese weniger gut in Aceton löslich sind als CTC, wurden die Probelösungen in Aceton in diesen Fällen durch Zentrifugieren gereinigt. Allgemein empfiehlt sich für die Fällungen die Verwendung möglichst kratzerfreier Glasgefäße oder aber von Plastikgefäßen, weil auf diese Weise die Abscheidung der Nebenprodukte durch das Fehlen von Kristallisationskeimen gehemmt wird.



**Abb. 5.3.2** Eluogramme eines CTC (siehe Abb. 5.3.1) nach ein- bzw. zweimaliger Fällung in 70:30 Methanol-H<sub>2</sub>O. Durch die 2. Fällung wird praktisch die gesamte Menge an Nebenprodukten abgetrennt.

CTC laden sich sehr leicht elektrostatisch auf, so daß die Bestimmung exakter Ausbeuten sehr aufwendig war und nur für einige Proben vorgenommen wurde. Unabhängig von der eingesetzten Cellulose und auch davon, ob DMSO oder Pyridin verwendet wurde, lagen die Ausbeuten selbst nach 4-maliger Fällung (3-maliges Wiederauflösen in Aceton) bei 100 % ( $\pm 3$  %). Bei den meisten Synthesen wurde durch 3-maliges Fällung (2-maliges Wiederauflösen in Aceton) aufgearbeitet, wonach die Ausbeuten teils bei etwas mehr als 100 % (bis 110 %, bezogen auf die theoretische) lagen.

## 5.4 Carbanilierung von Cellulose und Analyse mittels SEC-MALLS

Primäres Ziel der Untersuchungen zur Carbanilierung war es, eine Beurteilung der bisher bekannten Methoden vorzunehmen und dabei Aufschlüsse über die ablaufenden Depolymerisationsprozesse zu erhalten. Die dabei gewonnenen Erkenntnisse sollten dann zur Entwicklung einer Methode führen, mit welcher polymeranalog carbaniliert werden kann.

Für die Versuche wurden 3 Chemiezellstoffe ausgewählt und in verschiedenen Reaktionsmedien unter unterschiedlichen Bedingungen umgesetzt. Jedes so durch vollständige Auflösung der Cellulose im Reaktionsansatz gewonnene CTC wurde mittels SEC-MALLS analysiert. Für einige Untersuchungen kamen außerdem Modifikationen der Ausgangs-Cellulosen zur Anwendung. Zusätzlich wurden die Cellulose-Proben mit einer Methode nitriert, welche eine annähernd polymeranaloge Derivatisierung gestatten soll.<sup>8, 106, 107</sup> Die Analyse der Nitrate erfolgte ebenfalls mit SEC-MALLS in THF. Nach stöchiometrischer Umrechnung der jeweils erhaltenen  $M_w$  von Nitraten und Carbanilaten in die  $P_w$ -Werte konnten die Ergebnisse beider Derivatisierungsmethoden verglichen werden. Die  $P_w$  der Nitrate von FS und ES-2 lagen um 1 % bzw. 3 % höher als die mittleren  $P_w$  der schonend in Pyridin präparierten Carbanilate. Die Cellulose-Proben FS und ES-2 wurden zusätzlich in DMAc-LiCl gelöst und mittels SEC-MALLS analysiert, so daß für diese Celluloseproben die Ergebnisse dreier Verfahren verglichen werden konnten. FS wurde nach einer Voraktivierung mit flüssigem  $NH_3$  und anschließendem LM-Austausch unter Anwendung von Ultraschall (10 min) bei 60 °C aufgelöst. Der anschließend bestimmte  $P_w$  liegt nur 3 % niedriger als jener der schonend in Pyridin präparierten Carbanilate (**Abb. 5.4.1**, Anhang). ES-2 wurde nach Voraktivierung mit  $H_2O$  und LMA gelöst, auf die Anwendung von Wärme oder Ultraschall wurde hier verzichtet. Der  $P_w$  liegt wiederum etwa 3 % niedriger als die  $P_w$  der anaerob in Pyridin synthetisierten Carbanilate (**Abb. 5.4.5**, Anhang).

Die SEC-MALLS-Analysen wurden mittels zweier Systeme vorgenommen, welche vorrangig der Untersuchung von Industrieproben dienten und über Jahre hinweg im Dauerbetrieb liefen. Anlage 1 wurde mit THF betrieben und diente der Analyse von Cellulosenitraten, während an Anlage 2 mit DMAc-LiCl gearbeitet wurde. Dies hatte klare Einschränkungen der Meßzeiten zur Folge, was besonders Anlage 2 betraf, welche dem Christian-Doppler-Labor für Zellstoffreaktivität in Wien gehört. Außerdem erfolgten an Anlage 1 mehrmals Wechsel der SEC-Säulen sowie auch der RI- und MALLS-Detektoren. Da SEC-Säulen-Sätze meistens stärker voneinander abweichende Trennergebnisse liefern, waren auch die erhaltenen MWD nicht mehr miteinander vergleichbar. Dagegen werden die mittleren Werte für  $M_w$ ,  $M_n$  usw. nicht von der Trenncharakteristik beeinflusst. Vergleiche von MWD, welche durch Messung mit unterschiedlichen SEC-Systemen erhalten wurden, waren daher nicht sinnvoll, so

daß in solchen Fällen nur Gegenüberstellungen von Mittelwerten sinnvoll waren. Der Wechsel der Detektoren an Anlage 1 (Knauer RI-Detektor gegen Optilab DSP sowie DAWN DSP-F (633 nm) gegen DAWN-DSP (488 nm)) führte zu einer deutlichen Verbesserung der Präzision der Messungen. Die Größe der Fehlerbalken ( $2\sigma$ ) in den entsprechenden Abbildungen dieses Kapitels lassen dies erkennen. Die Standardabweichungen  $\sigma$  wurden aus den Ergebnissen der Mehrfachmessungen (zumeist 2, bei Auftreten größerer Abweichungen bis zu 7 Messungen) nach Gleichung 5.4.1 abgeschätzt.<sup>108</sup>

$$\sigma = k \cdot R \quad (5.4.1)$$

$\sigma$  - geschätzte Standardabweichung

R- Spannweite (Differenz aus größtem und kleinstem Meßwert)

k - Koeffizient

n - Zahl der Meßwerte

**Tab. 5.4.1**

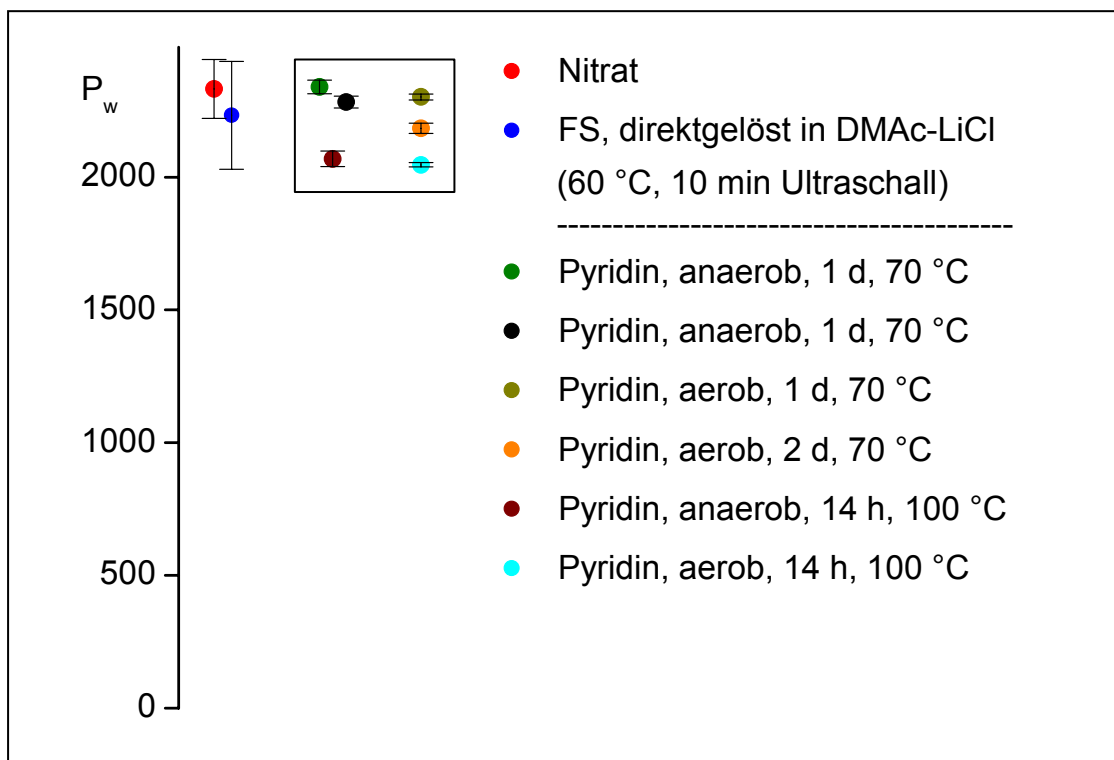
n	k
2	0,89
3	0,59
4	0,49
5	0,43
6	0,40
7	0,37

#### 5.4.1 Synthesen von CTC in Pyridin

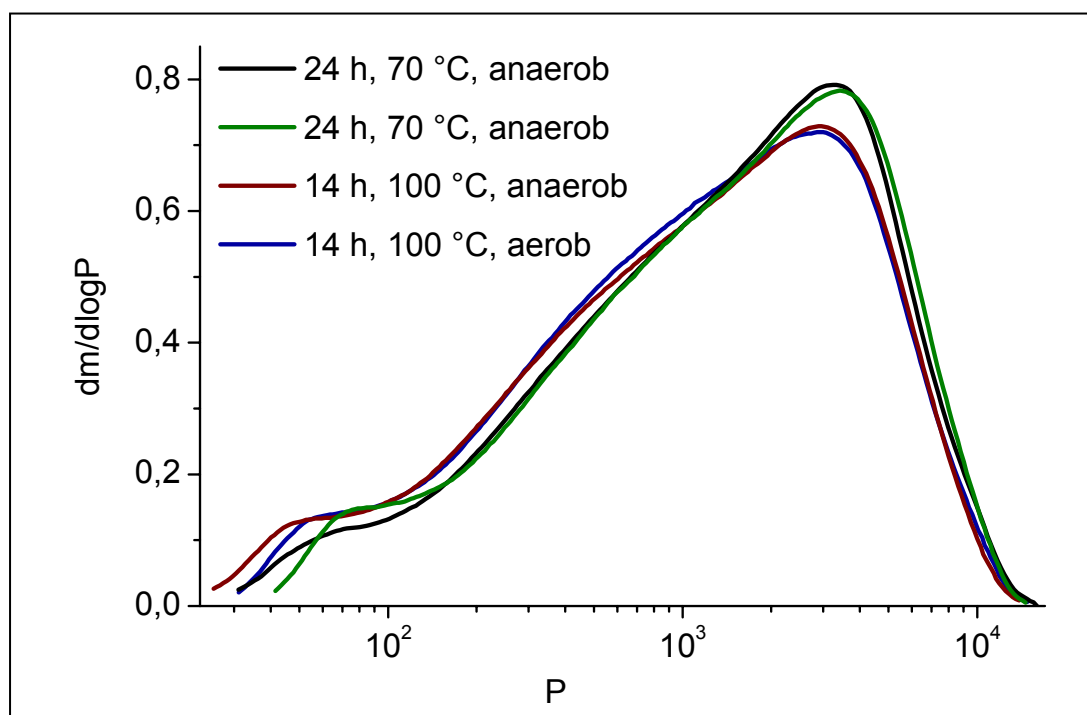
In mehreren Arbeiten wird angeführt, daß die Carbanilierung von Cellulose in Pyridin polymeranalog verläuft, doch sprechen Ergebnisse weiterer Studien dagegen (Kap. 3.3.2). So zeigte sich, daß eine allmähliche, mit fortschreitender Reaktionszeit und Temperaturerhöhung zunehmende Depolymerisation stattfindet. Um dies zu überprüfen, wurden die Cellulose-Proben in Pyridin mit PhNCO bei unterschiedlichen Temperaturen und über unterschiedliche Zeiträume carbaniliert.

Die Umsetzung des FS bei 70 °C führte bei Erhöhung der Umsetzungsdauer von 1 d auf 2 d zu einer vergleichsweise geringen, jedoch meßbaren Depolymerisation von ca. 6 %. Zu einer Reduktion des  $P_w$  von ca. 15 % kam es dagegen durch die Erhöhung der Umsetzungstemperatur auf 100 °C trotz Reduktion der Zeitdauer auf 14 h (**Abb. 5.4.1**). Die Depolymerisation umfaßte dabei den gesamten Molmassenbereich

der Probe (**Abb. 5.4.2**).

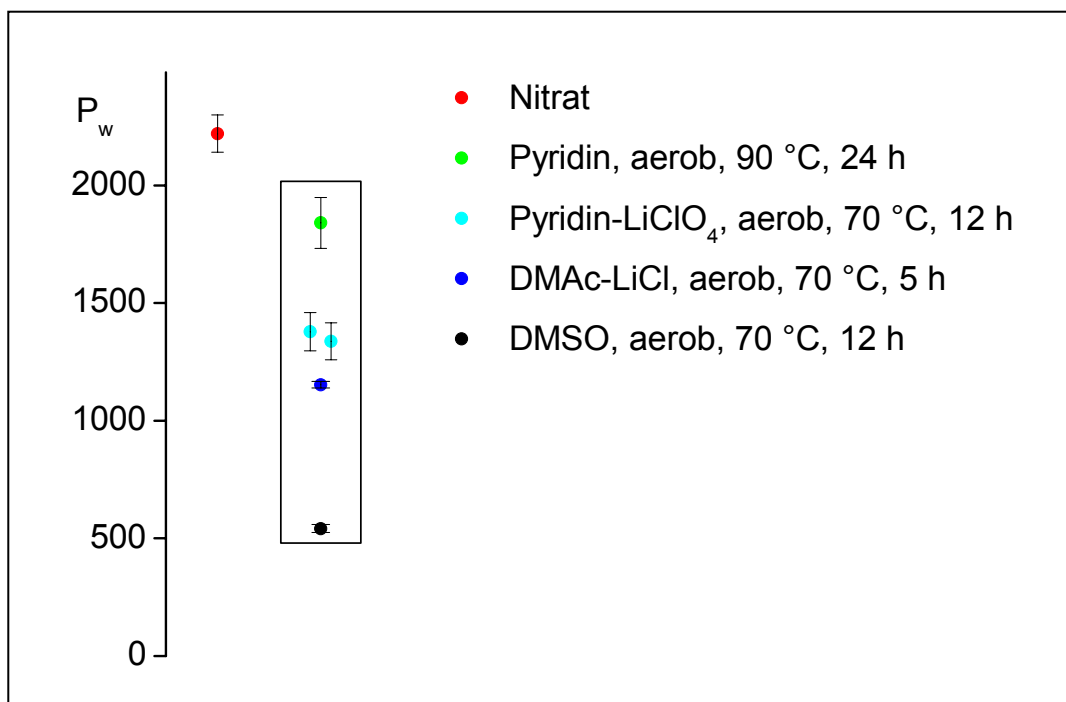


**Abb. 5.4.1**  $P_w$  von FS in Pyridin präparierter CTC und des Nitrates (Messung in THF) sowie der in DMAc-LiCl direktgelösten Cellulose.



**Abb. 5.4.2** MWD aus der Celluloseprobe FS in Pyridin präparierter CTC (Messung in THF).

Der  $P_w$  eines bei 90 °C über 1 d in Pyridin hergestellten Carbanilates von ES-1 war im Vergleich zum Nitrat um 17 % verringert (**Abb. 5.4.3**).



**Abb. 5.4.3 Vergleich der  $P_w$  aus ES-1 hergestellter Carbanilate sowie des Nitrates (Messung in THF).**

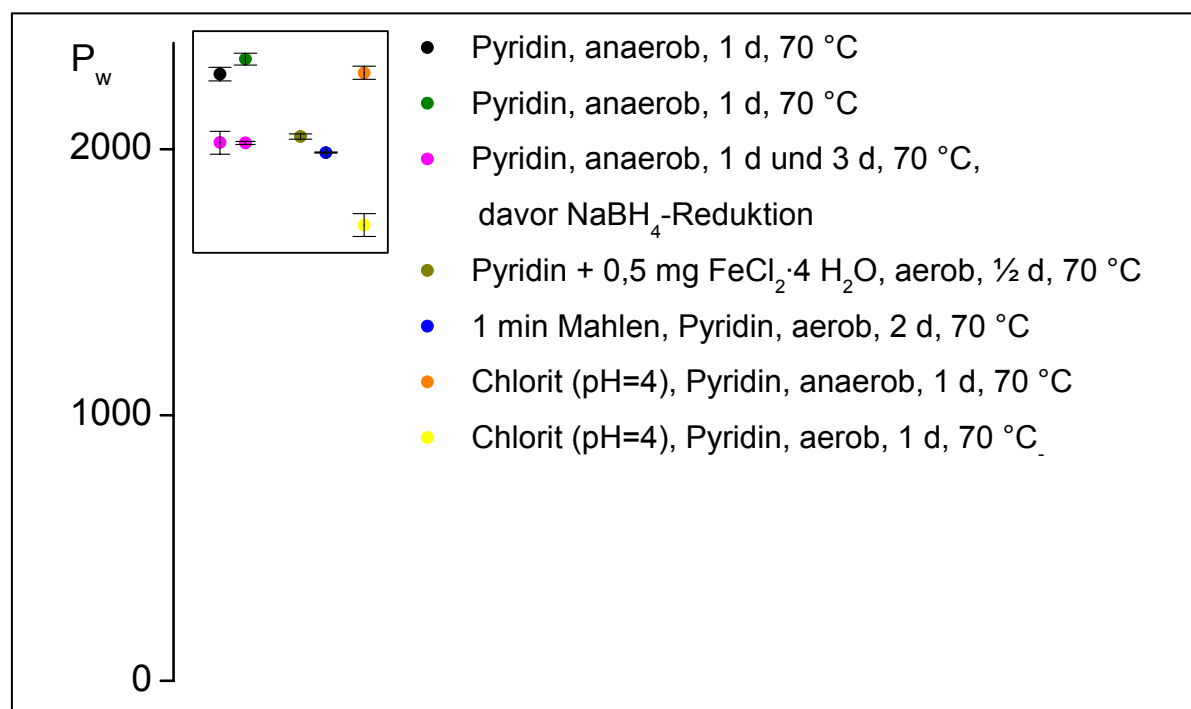
Umsetzungsdauer und -temperatur sind somit tatsächlich von merklichem Einfluß auf das Ausmaß des Polymerabbaus, lassen sich jedoch nicht beliebig verringern, weil die benötigte Zeit zur vollständigen Auflösung von Cellulose-Proben zumindest einige Stunden beträgt und es bei Temperaturen, die wesentlich unter 70 °C liegen (getestet wurden 50 und 60 °C), zu einer deutlichen Verlangsamung der Umsetzung bis hin zum Ausbleiben vollständiger Auflösung kommt. Die optimale Umsetzungstemperatur bei Verwendung von Pyridin als LM liegt bei 70 °C (Kap. 5.2), was immerhin eine Absenkung um 10 K gegenüber den in der Literatur stets angegebenen 80 °C bedeutet (Kap. 3.3.2).

Für nicht-oxidierte Cellulose wurde eine große Stabilität bei 70 °C in Pyridin angenommen, während bei Vorhandensein oxidierter AGE, wie z.B. Carbonyl-AGE, eine deutliche Empfindlichkeit gegenüber verschiedenen Chemikalien und Wärmeeinwirkung wahrscheinlich ist (Kap. 2.4, Kap. 5.9). Daher schien die Annahme plausibel, daß der allmähliche Ketten-Abbau bei Carbanilierung in Pyridin vor allem an oxidierten Positionen auftritt, zudem Pyridin aufgrund seiner Basizität die Enolisierung von Zuckern katalysiert<sup>109</sup> und diese auch die erste Teilreaktion bei der  $\beta$ -Eliminierung an oxidierten Kohlenhydraten ist.

Die besondere Empfindlichkeit von Carbonyl-AGE wurde mit dem Ergebnis der Carb-



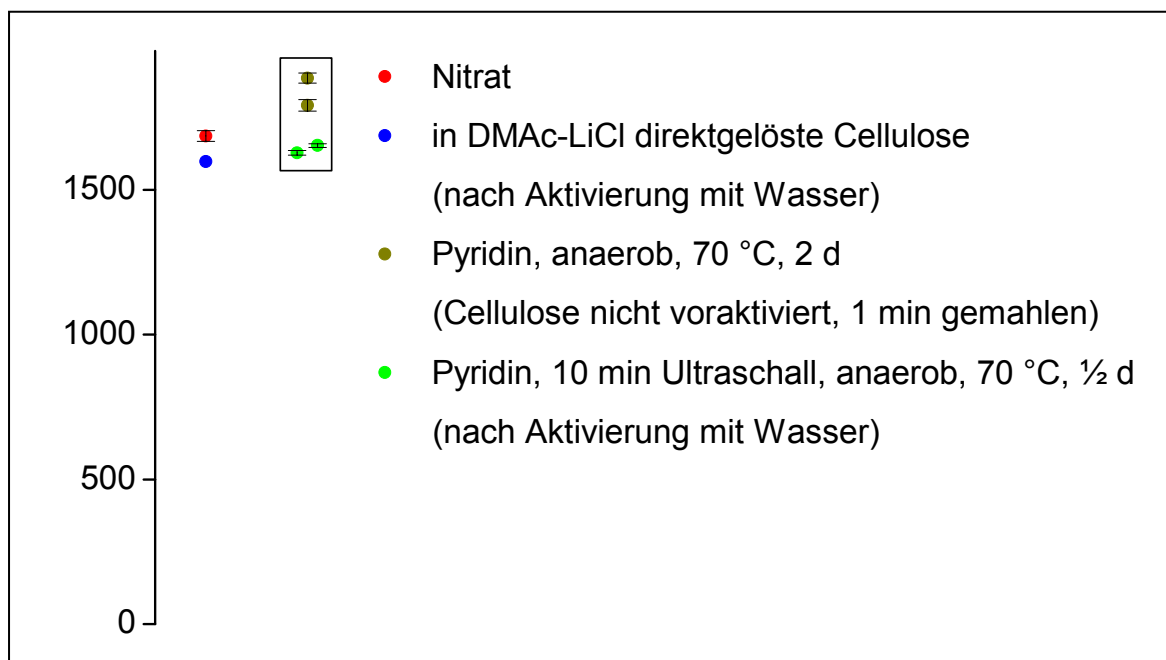
anilierung in Pyridin nach einer  $\text{NaBH}_4$ -Reduktion bestätigt. Bei 70 °C und einer Reaktionsdauer von 1 d bzw. 3 d wurden CTC mit identischen  $P_w$  erhalten (**Abb. 5.4.4**), was nur bedeuten kann, daß der bei nicht-reduzierter Cellulose mit zunehmender Reaktionszeit ansteigende  $P_w$ -Verlust ausschließlich durch  $\beta$ -Eliminierung an den enthaltenen Carbonylgruppen verursacht wird ( $\text{COOH}$ -Gruppen werden durch  $\text{NaBH}_4$  nicht reduziert). Allerdings verbietet sich die Anwendung der hier angewandten Methode der  $\text{NaBH}_4$ -Reduktion, da sie selbst eine merkliche Depolymerisation verursachte. Grund hierfür ist die konkurrierende  $\beta$ -Eliminierungsreaktion in dem alkalischen Medium der Reduktion, wie an anderer Stelle beschrieben wurde.<sup>110</sup> Bei der angeführten Reduktion der Celluloseprobe FS betrug der  $P_w$ -Verlust ca. 12 %. Der Abbau bei Carbanilierung nicht-reduzierter Cellulose kann jedoch minimiert werden, wenn durch ausreichende Voraktivierung eine möglichst kurze Umsetzungs-dauer erreicht wird.



**Abb. 5.4.4**  $P_w$  von FS in Pyridin präparierter CTC (Messung in THF).

Die  $P_w$  der in Pyridin nach ausreichender Voraktivierung der Ausgangscellulosen hergestellten Carbanilate von FS (1 d, 70 °C) und ES-2 (1/2 d, 70 °C) zeigen eine gute Übereinstimmung mit den  $P_w$  der entsprechenden Nitrate sowie den  $P_w$  der in DMAc-LiCl direktgelösten Celluloseproben (**Abb. 5.4.1 und 5.4.5**). Diese gefundene Übereinstimmung läßt darauf schließen, daß die angewandten Methoden zu jeweils polymeranaloger Nitrierung und Carbanilierung sowie Direktlösung geführt haben. Die Bedeutung der Voraktivierung wird außerdem an den mittels SEC in THF be-

stimmten  $P_w$  der aus ES-2 synthetisierten Carbanilate sichtbar. So ergab die Messung zweier aus der nicht-aktivierten Cellulose hergestellter Carbanilate höhere  $P_w$  im Vergleich zu 2 CTC derselben, mit Wasser voraktivierten und schonend getrockneten Cellulose, obwohl die nicht-aktivierte Ausgangs-Cellulose zuvor 1 min lang gemahlen wurde (**Abb. 5.4.5**).



**Abb. 5.4.5**  $P_w$  der aus ES-2 synthetisierten Carbanilate, des Nitrates (Messungen in THF) und der in DMAc-LiCl gelösten Cellulose.

Bei Messung in 0,9 % DMAc-LiCl wurde ein umgekehrtes Ergebnis erhalten; die  $P_w$  der CTC nicht-aktivierter Cellulose lagen um 25 % bzw. 19 % niedriger als die Werte der CTC wasseraktivierter Cellulose. Da Cellulose in 0,9 %-igem DMAc-LiCl molekulardispers gelöst werden kann, ist offensichtlich das Aufbrechen restlicher in den CTC-Proben vorhandener Überstrukturen der Ausgangs-Cellulose in diesem LM für das erzielte Meßergebnis verantwortlich. In den THF-Lösungen der Carbanilate nicht-aktivierter Cellulose blieben die teilderivatisierten Makromoleküle dagegen erheblich stärker assoziiert, während dies bei den CTC der aktivierten Cellulose nicht oder nur viel weniger der Fall war. Diese Interpretation wird durch die elementaranalytisch bestimmten DS unterstrichen (**Tab. 5.4.2**).

Der  $P_w$  aus H<sub>2</sub>O-aktivierter Cellulose erhaltenen CTC wird somit als wahrer  $P_w$  der Cellulose-Probe ES-2 betrachtet. Die gute Übereinstimmung der Werte mit denen des Nitrates und der in DMAc-LiCl direktgelösten Cellulose unterstreicht dies.

Prinzipiell besteht also die Gefahr der Bestimmung zu hoher  $P_w$ -Werte der Carbanilate bei unvollständiger Derivatisierung der Ausgangs-Cellulosen, wenn LM als Eluenten verwendet werden, welche freie OH-Gruppen nicht ausreichend stark solvatisie-

ren. Aus diesem Grund kann die SEC von Carbanilaten in DMAc-LiCl von Vorteil sein.

**Tab. 5.4.2 Daten aus ES-2 in Pyridin präparierter CTC.**

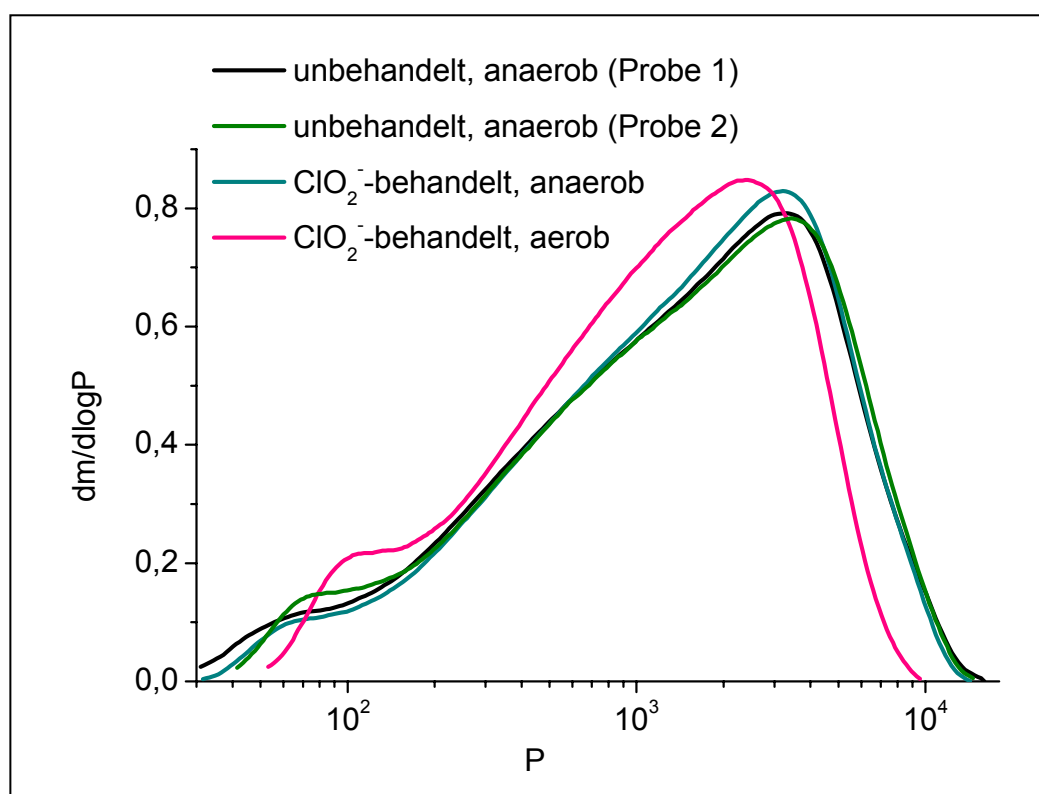
CTC-Probe	DS <sub>Carbanilat</sub>	P <sub>w</sub> (THF)	P <sub>w</sub> (DMAc-LiCl)
H <sub>2</sub> O-akt._1	2,86	<b>1.653</b>	1.598
H <sub>2</sub> O-akt._2	2,92	<b>1.628</b>	-
gemahlen_1	2,73	1.792	1.200
gemahlen_2	2,36	1.886	1.300

Die wasseraktivierte Celluloseprobe ES-2 war zur Unterstützung der Benetzung mit Pyridin einer zehnmütigen Behandlung mit Ultraschall und Vakuum unterzogen worden, wobei es hierbei zu keiner nennenswerten Depolymerisation kam (s.o. und **Abb. 5.4.5**). Prinzipiell besteht zwar die Gefahr des Polymerabbaus (Kap. 2.4),<sup>1, 74</sup> doch genügen bereits Ultraschallbehandlungen von ca. 1 min, um eine deutliche Verbesserung der Reaktivität zu erreichen. Der Einsatz von Ultraschall in Kombination mit der Vakuumbehandlung wird daher empfohlen, insbesondere im Falle ansonsten unvollständiger Celluloseauflösung bei der Derivatisierung.

Anaerob durchgeführte Carbanilierungen von Cellulose wurden in Schlenk-Gefäßen vorgenommen, in welchen die Cellulose nach 2-tägiger Vakuumtrocknung bei RT direkt unter Schutzgas gesetzt wurde. Das verwendete Pyridin und das PhNCO wurden sorgfältig entoxygeniert. Nach dieser Methode wurden in Pyridin bei 70 °C je zwei Carbanilate von FS und ES-2 hergestellt. Für die Carbanilate von FS ist dabei ersichtlich, daß sich die Anwendung der Schutzgasmethode nicht in höheren P<sub>w</sub> der anaerob präparierten im Vergleich zu den aerob gewonnenen Carbanilaten widerspiegelt (**Abb. 5.4.1**). Bei Umsetzung von FS bei 100 °C über 14 h wird allerdings ein etwas größerer P<sub>w</sub>-Verlust im Fall der aeroben Arbeitsweise gefunden (19 % gegenüber 15 %), wobei dieser kleine Unterschied keine Bewertung zuläßt.

Der mit der anaeroben Arbeitsweise verbundene Aufwand ist allerdings berechtigt, weil er für die Ermittlung der wahren Zellstoffparameter entscheidend werden kann. Dies zeigte sich bei der Analyse von CTC, welche aus unterschiedlich oxidativ vorbehandelten Cellulose-Proben hergestellt waren. So wurde im Anschluß an die von *Lappiere et al.* vor der Carbanilierung empfohlene Chlorit-Behandlung von Papierzellstoffen aerob und anaerob carbaniliert.<sup>20</sup> Bei Durchführung mit der Celluloseprobe FS führte dies bei aerober Carbanilierung (langsame Zufuhr von trockenem O<sub>2</sub>) zu starker Depolymerisation ( $\Delta P_w = -26\%$ ), während bei Anwendung anaerober Bedingungen kein Abbau festgestellt wurde (**Abb. 5.4.4** und **5.4.6**). Die MWD des aerob

präparierten CTC zeigt, daß alle Cellulosemoleküle mit  $P_w > 10^4$  gespalten wurden, weshalb anzunehmen ist, daß die Depolymerisation den gesamten Molmassenbereich umfaßt (**Abb. 5.4.6**). Außerdem scheinen kurzkettige Anteile durch Oxidation im Fällungsmedium verstärkt löslich geworden zu sein. Nach mehrmonatiger Lagerung der beiden trockenen CTC-Proben wurde versucht, diese in DMSO zu lösen, wobei das anaerob gewonnene Carbanilat bei 40 °C eine farblose klare Lösung ergab. Die aerob hergestellte Probe war hingegen nur zum Teil mit gelblicher Färbung löslich. Ungelöste Flocken blieben zurück, welche sich auch durch Erwärmen nicht beseitigen ließen. Die Farbunterschiede der Lösungen waren auch an den festen Proben festzustellen.



**Abb. 5.4.6** Durch SEC in THF bestimmte MWD von FS bei 70 °C in Pyridin präparierter CTC. Die Umsetzungsdauer betrug jeweils 24 h.

Beim Versuch der Reproduktion des Ergebnisses unter Verwendung der Probe ES-2 war der  $P_w$  des aerob hergestellten Carbanilates allerdings nur um 7 % niedriger als der des anaerob gewonnenen. Offensichtlich ist das Ausmaß der Abbaureaktionen vom jeweiligen Zellstoff abhängig und kann daher nicht vorherbestimmt werden. Verantwortlich hierfür sind wahrscheinlich unterschiedliche Zugänglichkeit sowie Art und Verteilung funktioneller Gruppen.

Die Ursache für den unter aeroben Synthesebedingungen eingetretenen Abbau ist bei der Chlorit-Behandlung zu suchen, während bei dieser selbst keine Depolymeri-

sation stattgefunden hat. Bei der Chlorit-Behandlung kann es zu chemischen Reaktionen oder aber zur adsorptiven Bindung von Reagenzien gekommen sein, wobei letzteres aufgrund der sehr ausgiebigen Wäsche der Cellulose nach der Behandlung ausgeschlossen wird. Für Reaktionen mit der Cellulose kommen die bei  $\text{pH} = 4$  in Chlorit-Lösungen vorhandenen Spezies in Frage. Diese sind  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{ClO}_2^-$ ,  $\text{ClO}_3^-$ -Ionen,  $\text{ClO}_2$  sowie möglicherweise weitere Spezies in allerdings geringen Mengen.<sup>111-114</sup>

Vorrangig sind also Reaktionen von Cellulose und  $\text{ClO}_2$  in Betracht zu ziehen, wobei dieses ein relativ mild oxidierendes Radikal ist. Mit geeigneten Substraten setzt es sich in SET-Reaktionen um, kann aber auch mit Verbindungen reagieren, welche abstrahierbaren Wasserstoff enthalten.<sup>115</sup> Aldehyd-Gruppen werden oxidiert, was zu ihrer Bestimmung in Cellulose genutzt wird.<sup>56, 116, 117</sup> Die Einwirkung von  $\text{ClO}_2$  auf Cellulose führt weiterhin in geringem Ausmaß zur Oxidation von OH-Gruppen.<sup>56-59</sup> Allgemein werden mit Kohlenhydraten nur langsame Umsetzungen beobachtet, die jedoch zu einer Vielzahl an sauerstoffhaltigen Produkten führen. Teilweise geschieht dies durch C-C-Bindungsspaltungen, was nur mit Radikalreaktionen zu erklären ist.<sup>114</sup>

Die erhaltenen Ergebnisse werden daher mit der Bildung thermolabiler, beim Zerfall Radikale generierender Gruppen bei der Chlorit-Behandlung von Cellulose interpretiert, auch wenn ihr direkter Nachweis bisher fehlt. So trat bei Umsetzung Chlorit-behandelter Cellulose mit saurer Jodidlösung keine sichtbare Bildung von  $\text{J}_2$  ein, was jedoch an der begrenzten Empfindlichkeit der Methode gelegen haben kann.

Das Cellulose regelmäßig Hydroperoxid-Gruppen enthält, konnten *Kocar et al.* mit einer Methode hoher Empfindlichkeit zeigen.<sup>62</sup> Weiterhin ist bekannt, daß größere Mengen an Peroxygruppen in Cellulose eingeführt werden können, wenn mit geeigneten Oxidationsmitteln wie saurer Peroxodisulfat-Lösung behandelt wird.<sup>118</sup> Diese cellulosischen Peroxygruppen weisen eine erhöhte Zersetzlichkeit im Temperaturbereich von über  $80^\circ\text{C}$  auf, sind aber unter Umgebungsbedingungen recht stabil. Unter den Bedingungen der Carbanilierung dürften sie jedoch merklich gespalten werden und dabei in Gegenwart von  $\text{O}_2$  als Radikalkettenreaktionen verlaufende Oxidationsreaktionen initiieren. Cellulosische Peroxid-Gruppen besitzen demzufolge eine hinreichende Stabilität bei RT, was die Interpretation der Ergebnisse der Chlorit-Behandlung unterstützt.

Mit Blick auf die geschilderten Ergebnisse ist die von *Lapierre et al.* empfohlene Chlorit-Behandlung vor der Umsetzung mit PhNCO neu zu bewerten. Einerseits besteht unter den von den Autoren gewählten Bedingungen der Carbanilierung (aerobe Reaktionsführung) die Gefahr erheblichen Ketten-Abbaus, andererseits zeigt sich aber der Wert der Chlorit-Behandlung. Diese kann zur Bestimmung der MWD des Polysaccharidanteiles von Papierzellstoffen herangezogen werden, wenn durch den Ligninanteil von Zellstoffen eine vollständige Auflösung bei der Derivatisierung ver-

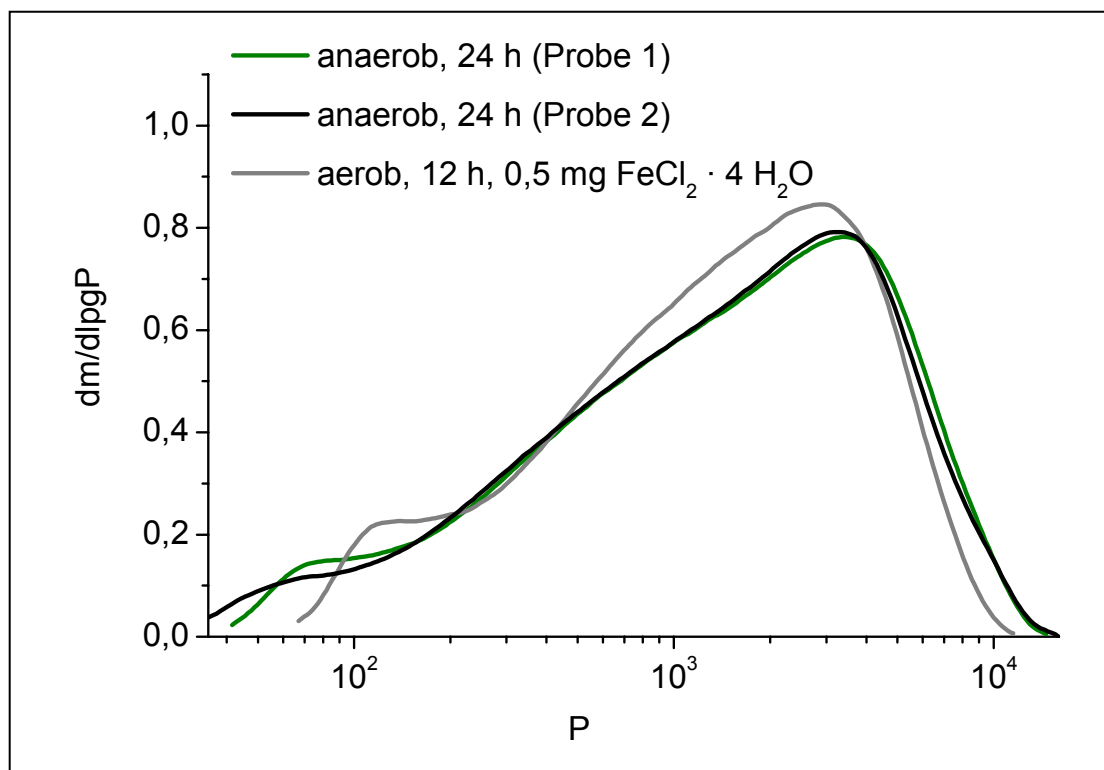
hindert wird. Entscheidend ist jedoch der strenge Ausschluß von Sauerstoff bei der anschließend in Pyridin durchzuführenden Carbanilierung. Ferner muß gegeben sein, daß zu hohe Hemicellulose-Anteile nicht zur Gelierung und Verhinderung der Auflösung führen, was gelegentlich beobachtet wurde.<sup>20</sup>

Ein weit drastischerer Unterschied zwischen aerober (langsame O<sub>2</sub>-Zufuhr) und anaerober Arbeitsweise zeigte sich bei der Carbanilierung der zuvor mit Perjodat-Lösung bei pH=4,0 behandelten Probe ES-1 und darauf folgender Lagerung über mehrere Wochen im Dunkeln. Durch die Perjodat-Oxidation wurden 25 µmol·g<sup>-1</sup> CHO-Gruppen eingeführt, während der Gesamt-Carbonylgruppengehalt vor der Oxidation 20 µmol·g<sup>-1</sup> betragen hatte. Die Bestimmung der CHO-Gruppen wurde mit der Oximierungsmethode vorgenommen (siehe Kap. 7.2.1).

Die anaerobe Carbanilierung ergab eine klare, gelblich gefärbte Lösung, wohingegen die O<sub>2</sub>-Zufuhr zur Bildung eines stark trüben, gelbroten Ansatzes führte. Die anaerob synthetisierte Probe wurde gefällt und war nach Trocknung vollständig acetonlöslich. Hingegen gingen nach Fällung der trüben Lösung des unter O<sub>2</sub>-Zufuhr hergestellten Carbanilates beim anschließenden Löseversuch mit Aceton keinerlei Anteile in Lösung - es resultierte nur eine Suspension vollkommen ungequollener Partikel. Die aerobe Arbeitsweise führte also zur Vernetzung der Makromoleküle, welche auf die leicht erfolgende Autoxidation der mittels Perjodatoxidation eingeführten Aldehydgruppen zurückgeführt wird. Die Autoxidation kann während der Lagerung der oxidierten Celluloseprobe sowie bei der Carbanilierung erfolgt sein. Die unter den Derivatisierungsbedingungen eingetretene Homolyse gebildeter Peroxygruppen führte dann zu radikalisch verlaufenden Oxidationsreaktionen mit dem vorhandenen O<sub>2</sub>. Aufgrund vollkommener Unlöslichkeit des Produktes war eine Bestimmung des Polymerabbaus hier nicht möglich, doch zeigt die geringe Ausbeute an Produkt von nur 39 % der theoretischen (Trisubstitution vorausgesetzt), daß ein Großteil der Probe zu im Fällungsmedium löslichen Anteilen abgebaut wurde. Die Ausbeute des anaerob präparierten Carbanilates betrug 72 % und war damit ebenfalls stark verringert. Es wird angenommen, daß infolge Oxidation gebildete Carboxylgruppen zu deutlich verbesserter Löslichkeit insbesondere kurzkettiger Anteile geführt hat.

Es ist bekannt, daß Cellulose trotz der Anwendung aufwendiger Reinigungsoperationen niemals vollkommen von Eisen befreit werden kann.<sup>66</sup> Fe-Ionen sind jedoch wirksame Redoxkatalysatoren und werden als Initiatoren von Autoxidationsprozessen angesehen (Kap. 2.4).<sup>67</sup> Somit rechtfertigt eine prinzipiell mögliche Kontamination von Ausgangs-Cellulosen mit Fe oder allgemein mit Schwermetallverbindungen die generelle Anwendung der Schutzgastechnik. Dies wird durch das Ergebnis der aerob durchgeführten Carbanilierung von 100 mg Celluloseprobe FS in 50 ml Pyridin unter Zusatz von 0,5 mg FeCl<sub>2</sub> · 4 H<sub>2</sub>O bestätigt (entsprechend ca. 4 ppm Fe<sup>2+</sup> in der Reaktionsmischung bzw. einem molaren Verhältnis von Fe zu AGU von 1:176). Bei

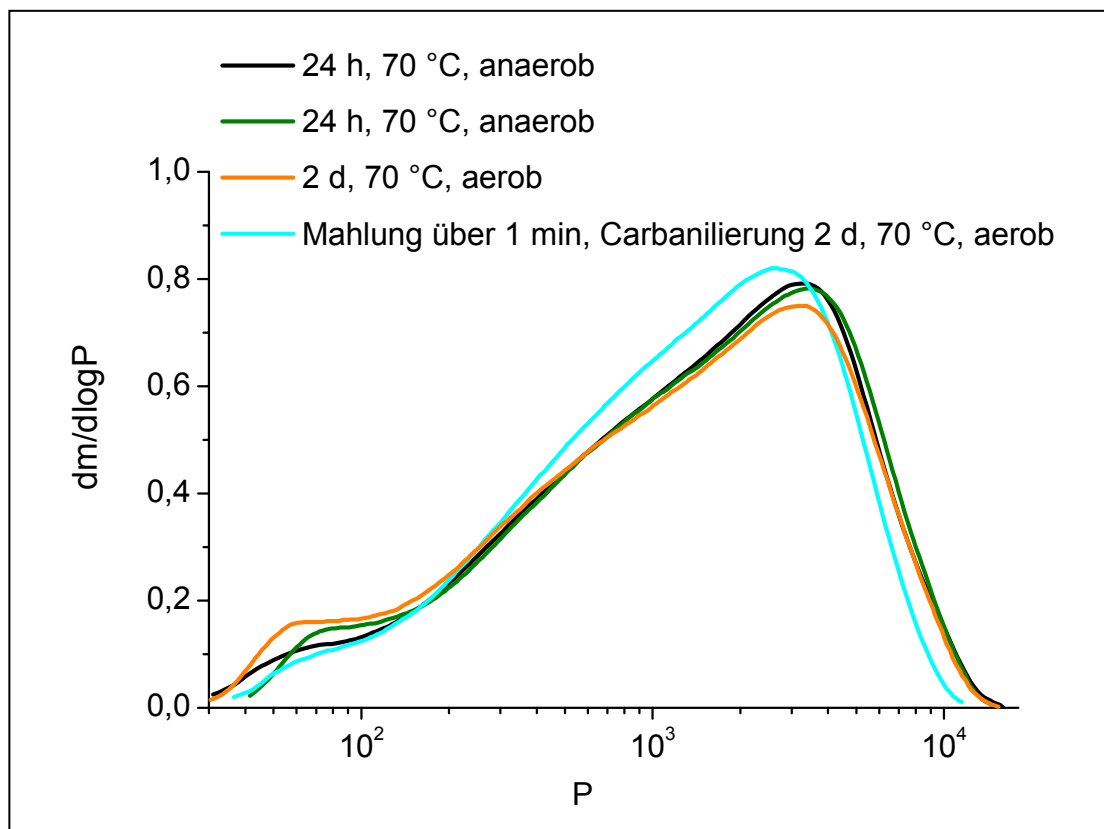
Umsetzung über 12 h bei 70 °C kam es hierbei zu einer Depolymerisation von 11 % (**Abb. 5.4.4** und **5.4.7**). Dieser Wert liegt deutlich unter den Erwartungen, denn das molare Verhältnis von Eisen zu den AGU Cellulose lag mit 1:176 recht hoch. Offenbar werden die Eisenionen infolge Komplexierung durch Carbamatgruppen aus CTC und den niedermolekularen Produkten inaktiviert.



**Abb. 5.4.7** Durch SEC in THF bestimmte MWD eines aus der Cellulose-Probe FS bei 70 °C in Pyridin präparierten CTC. Der Zusatz von  $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  führte unter aeroben Bedingungen zur Depolymerisation auch hochmolekularer Anteile.

Um zu ermitteln, wie sich die in Laboratorien teilweise immer noch gebräuchliche Mahlung von Cellulose auf den  $P_w$  der Carbanilate auswirkt, wurde die trockene Probe FS 1 Minute in einer Haushaltskaffeemühle aufgeschlagen und unter aeroben Bedingungen carbaniliert. Die Folge war, wie bei der Mahlung von ES-2 (**Abb. 5.4.5**, s.o.), ein deutlicher Kettenabbau (**Abb. 5.4.4** und **5.4.8**), weshalb das Mahlen für polymeranaloge Derivatisierungen abzulehnen ist. Durch die Mahlung tritt deutlicher Abbau hochmolekularer Anteile auf, was damit erklärt wird, daß die Trefferwahrscheinlichkeit mit der Zunahme der Molekülgröße (und damit der Längenerstreckung) ansteigt (siehe auch Modell der Fransenfibrillen in Kap. 2.1). Außerdem kommt es bei der Mahlung zur Bildung von Radikalen durch Mechanolyse,<sup>119</sup> was aufgrund der aeroben Arbeitsweise bei der Carbanilierung zur beobachteten Depolymerisation beigetragen haben kann. Die Mechanolyse von Cellulose durch Mahlung wurde als

erste mechanochemische Reaktion überhaupt im Jahr 1927 von *Waentig* beschrieben.<sup>1</sup>



**Abb. 5.4.8** Depolymerisation der Celluloseprobe FS durch Mahlung und aerobe Derivatisierung (SEC in THF).

#### 5.4.2 Synthesen von CTC in Pyridin-LiClO<sub>4</sub> und DMAc-LiCl

Die Reaktivität von Cellulose bei der Carbanilierung in Pyridin konnte durch den Zusatz von LiClO<sub>4</sub>, erheblich gesteigert werden, insbesondere nach Voraktivierung mit flüssigem NH<sub>3</sub> und intensivem LMA (Kap. 5.2.3). Daher sollte untersucht werden, ob dieses Verfahren eine polymeranaloge Derivatisierung gestattet. Weiterhin wurde überprüft, wie sich eine Carbanilierung in DMAc-LiCl direktgelöster Cellulose auf den  $P_w$  auswirkt. Dieses Verfahren wurde von *Terbojevich et al.* empfohlen,<sup>21</sup> doch mussten die Bedingungen gegenüber der Literaturmethode modifiziert werden, weil starke Depolymerisation in Folge der angegebenen Prozedur zur Direktlösung zu befürchten war.<sup>24</sup> Diese sieht ein Kochen der Cellulose-Suspension in DMAc über 20 bis 30 min vor ( $K_{p_{DMAc}} = 166\text{ °C}$ ).

Für die Derivatisierungen wurde die Probe ES-1 eingesetzt und unter aeroben Bedingungen bei jeweils 70 °C gearbeitet. Die Umsetzung in Pyridin-LiClO<sub>4</sub> wurde nach Aktivierung der Cellulose mit flüssigem NH<sub>3</sub> und intensivem LMA vorgenommen, was



zur vollständigen Auflösung ca. 5 min nach Zugabe des PhNCO führte. Die Umsetzung wurde anschließend für 12 h fortgeführt.

Die Direktlösung in DMAc-LiCl erfolgte nach 2-stündiger  $\text{NH}_3$ -Aktivierung, LMA gegen DMAc, Zugabe von festem LiCl und Rühren über Nacht bei RT, wodurch die Cellulose größtenteils in Lösung ging. Dieses Verfahren war demnach nicht zur Erzielung einer vollständigen Auflösung geeignet, doch war dies nach den Angaben von *Terbojevich et al.* nicht erforderlich, um bei der anschließenden Carbanilierung zu vollkommener Derivatisierung zu gelangen. Dies konnte allerdings nicht nachvollzogen werden, denn nach Zugabe von PhNCO und Rühren über 5 h bei 70 °C kam es im Gegensatz zur Literaturangabe nicht zur kompletten Auflösung ungelöster Cellulosereste. Der elementaranalytisch bestimmte DS von 2,65 belegt die mangelhafte Umsetzung. Das Ergebnis der  $P_w$ -Bestimmung ist für dieses Carbanilat aus diesem Grund und wegen der wahrscheinlichen Fraktionierung durch Filtration der THF-Lösung vor der SEC nicht sicher.

Die  $P_w$  der in Pyridin-LiClO<sub>4</sub> und DMAc-LiCl präparierten Carbanilate sind im Vergleich zu dem in reinem Pyridin synthetisierten stark verringert, was offensichtlich durch hydrolytischen Abbau verursacht wurde (**Abb. 5.4.3**). Im Fall der DMAc-LiCl-Lösung tritt außerdem die wahrscheinliche Fraktionierung als Ursache hinzu.

Zu Beginn der Umsetzung vorhandenes Wasser (vor allem in schonend getrockneter Cellulose) reagiert zwar mit PhNCO ab, doch kann  $\text{H}_2\text{O}$  in dieser Phase der Derivatisierung auch die Hydrolyse glycosidischer Bindungen bewirken. Zusätzlich wird in der Cellulosestruktur gebundenes Wasser bei der Umsetzung allmählich freigesetzt. Die stark Lewis-sauren  $\text{Li}^+$ -Ionen katalysieren die Hydrolyse, worauf die bereits bei der Lagerung in DMAc-LiCl direktgelöster Cellulose eingetretene Depolymerisation zurückgeführt wurde.<sup>28</sup>

Eine Beteiligung der kürzlich in DMAc-LiCl identifizierten Dimethylketeniminium-Ionen an der Depolymerisation ist dagegen kaum möglich, denn diese Spezies werden erst ab 80 °C in detektierbarer Menge gebildet.<sup>24</sup>

Die Depolymerisation ließe sich prinzipiell verhindern, indem man unter vollkommenem Wasserausschluß arbeitet. Dies kann jedoch nur mit größtem Aufwand realisiert werden, weil Cellulose mit schonenden Methoden wie Vakuumtrocknung oder Lyophilisation nicht vollkommen getrocknet werden kann und die verwendeten Lithium-Salze, das DMAc und das Pyridin stark hygroskopisch sind. Vor allem jedoch kann das übliche Ausheizen der Glasgeräte nicht durchgeführt werden, sofern sich Cellulose in ihnen befindet, da es hierbei zu Zersetzung kommen würde.

### 5.4.3 Synthesen von CTC in DMSO

Vom Standpunkt der Reaktivität ist DMSO von den üblicherweise verwendeten reinen LM das am meisten geeignete Reaktionsmedium für die Carbanilierung von Cellulose. Allerdings stellten *Evans et al.* fest, daß es bei der Umsetzung in DMSO zur Depolymerisation kommt,<sup>19</sup> was durch eigene Untersuchungen überprüft werden sollte. Darüber hinaus sollten die Ursachen für den Ketten-Abbau identifiziert werden, um diesem durch geeignete Maßnahmen entgegenzuwirken.

Für die Untersuchungen wurden alle 3 Cellulose-Proben verwendet und entweder ohne Voraktivierung nach einfacher Trocknung oder nach Quellung in H<sub>2</sub>O und Vakuumtrocknung umgesetzt. Es zeigte sich, daß die  $P_w$  aller in DMSO präparierten CTC stets kleiner waren als die  $P_w$  der anaerob bei 70 °C in Pyridin synthetisierten (**Abb. 5.4.3, 5.4.9, 5.4.10, 5.4.13**). Das Ausmaß des Abbaus zeigte sich dabei als von der Ausgangs-Cellulose abhängig, wobei zu den Unterschieden wahrscheinlich auch die jeweils etwas unterschiedlichen Präparationsbedingungen beigetragen haben (**Tab. 5.4.3**).

**Tab. 5.4.3 Vergleich der  $P_w$  bei 70 °C in DMSO präparierter CTC mit den  $P_w$  der Ausgangs-Cellulosen ( $P_w$  der Nitrate, Messung in THF).**

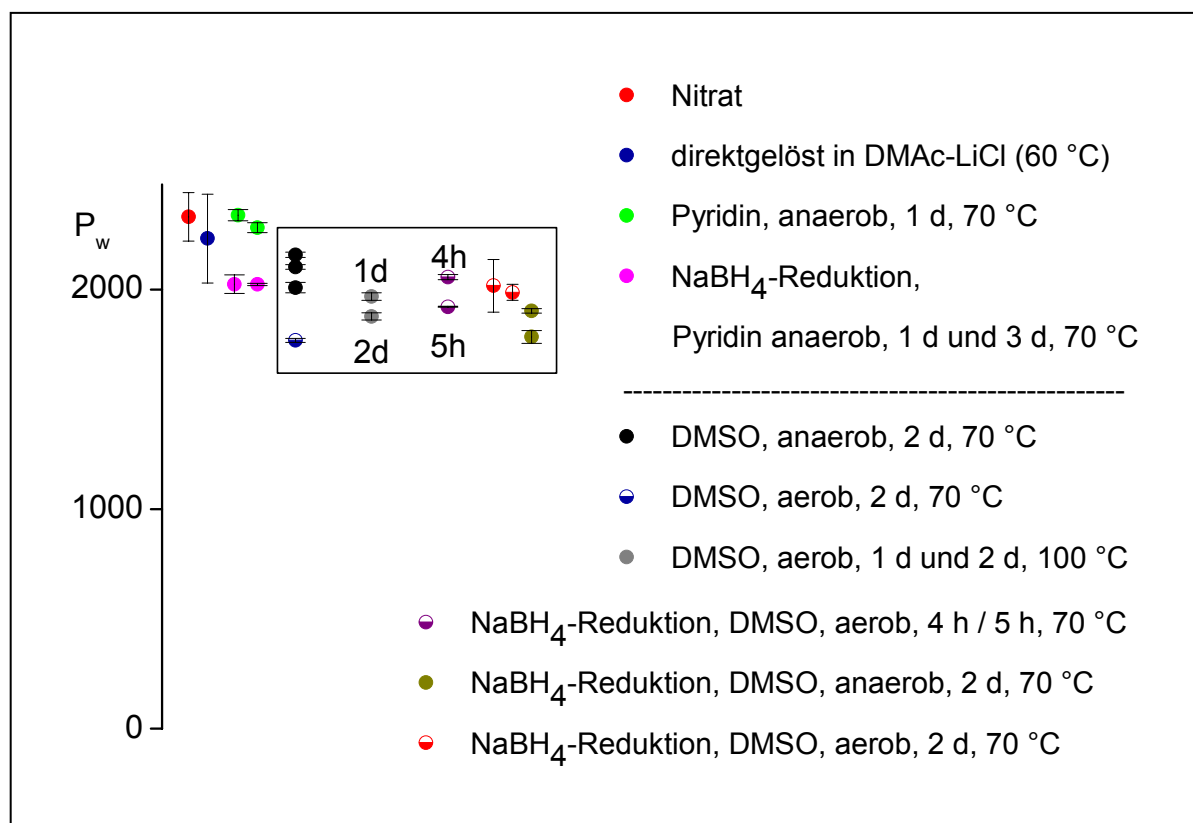
	ES-1	ES-2	FS
$P_w$ (CTC <sub>DMSO</sub> )	542	799 792	2.010 2.104 2.159
$P_w$ (CTN)	2.220	1.690	2.330
Depolymerisation in [%] (im Mittel, rund)	-76	-52	-10

Werden die  $P_w$  der anaerob und aerob (O<sub>2</sub> langsam eingeleitet) aus FS bei 70 °C in DMSO synthetisierten Carbanilate verglichen, so zeigt sich eine verstärkte Depolymerisation bei den aeroben Umsetzungen. Bei einer Umsetzungstemperatur von 100 °C unter Einwirkung von O<sub>2</sub> war der Kettenabbau jedoch geringer, was auf eine Unterdrückung der vermutlich oxidativ ablaufenden Depolymerisationsreaktion durch die höhere Temperatur hinweist.

Anfangs wurde vermutet, daß die Depolymerisation unter Beteiligung von molekularem Sauerstoff abläuft. Besonders anfällig für Oxidationen mit O<sub>2</sub> sind wiederum oxidierte AGE (z.B. Carbonyl-AGE), weshalb der Effekt einer NaBH<sub>4</sub>-Reduktion der Cellulose vor der Carbanilierung untersucht wurde.

Die Reduktion selbst führte zur Depolymerisation um etwa 12 %, weil in stärker basi-

schem Medium gearbeitet wurde (Kap. 5.4.1, **Abb. 5.4.4**). Die Carbanilierung der reduzierten Cellulose in Pyridin verursachte keinen weiteren Abbau, während es bei Derivatisierung in DMSO zu Depolymerisation kam (**Abb. 5.4.4** bzw. **5.4.9**). Die gemessenen  $P_w$  der in DMSO präparierten CTC zeigen keine eindeutige Tendenz, klar war jedoch, daß die Ursache für den trotz der Reduktion eingetretenen Abbau eine andere, bisher nicht bekannte Nebenreaktion der Carbanilierung gewesen sein muß.

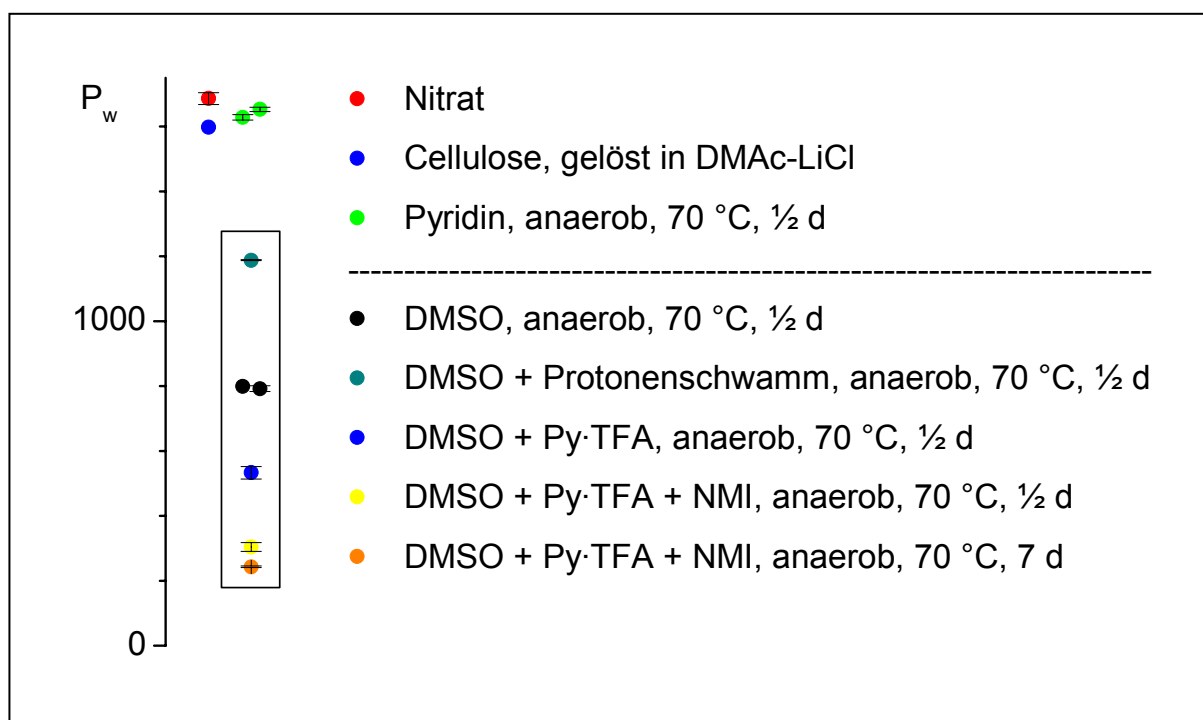


**Abb. 5.4.9** Mittlere  $P_w$  aus FS synthetisierter Carbanilate und des Nitrates (Messung in THF) sowie der in DMAc-LiCl direktgelösten Cellulose. Parallel durchgeführte Ansätze sind mit einheitlichen Farben gekennzeichnet.

Die in den Kapiteln 5.5 und 5.6 beschriebenen Untersuchungen ließen darauf schließen, daß es bei der Carbanilierung von Cellulose in DMSO zur Oxidation nach dem von *Pfitzner* und *Moffatt* entdeckten Mechanismus kommt, insbesondere bei Anwesenheit von Carboxylgruppen.<sup>120, 121</sup> Daher folgten einige Versuche am Polymer, die diesen Befund untermauern sollten.

Die Depolymerisation wurde durch die Zugabe von Pyridiniumtrifluoracetat (Py-TFA) gefördert. Py-TFA ist aufgrund seines schwach sauren Charakters besonders als Katalysator für Oxidationen von Alkoholen nach *Pfitzner-Moffatt* geeignet und wird daher bevorzugt eingesetzt.

2 mmol Py·TFA wurden zum Ansatz mit der Probe ES-2 gegeben (entsprechend 0,7 mmol AGE) und die Umsetzung identisch zu zwei weiteren in reinem DMSO durchgeführt. Das so hergestellte Carbanilat war vollständig und schnell in THF löslich, wobei sich eine niedrigviskose Lösung bildete. Eine Filtration dieser Lösung durch ein 0,45  $\mu\text{m}$  PTFE-Filter war jedoch unmöglich, da das Filter sofort verstopfte, was als deutlicher Hinweis auf eine Vernetzung angesehen wird (siehe Kap. 5.8). Der  $P_w$ -Verlust bezüglich in reinem DMSO synthetisiertes CTC betrug 33 %, wobei diese Angabe nur für den Probenanteil im Filtrat der vor der Analyse mittels SEC-MALLS erfolgten Filtration gilt (**Abb. 5.4.10, 5.4.13**).



**Abb. 5.4.10** Mittlere  $P_w$  aus ES-2 synthetisierter Carbanilate und des Nitrates, bestimmt mittels SEC-MALLS in THF.

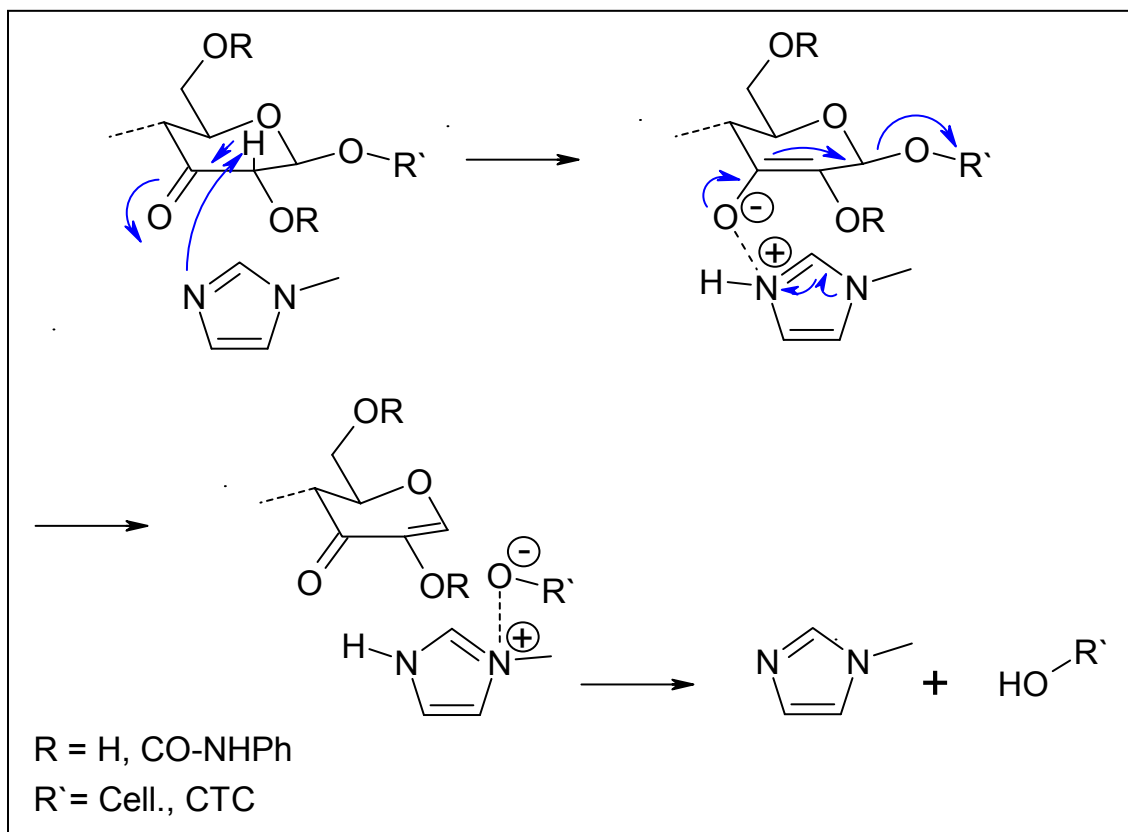
Durch Verzweigungsreaktionen kommt es zur Bildung größerer Moleküle, während der  $P_w$  der Kettenabschnitte, welcher repräsentativ für die Depolymerisation ist, geringer ausfällt als der ermittelte  $P_w$ .

*N*-Methylimidazol (NMI) wurde in Kombination mit DMSO als besonders stark depolymerisierendes Reagens identifiziert.<sup>18</sup> *Evans et al.* konnten weiterhin zeigen, daß bei Zusatz von Aminen zu DMSO die Amine und nicht das DMSO die Depolymerisation katalysieren, DMSO aber zugegen sein muß.<sup>17</sup>

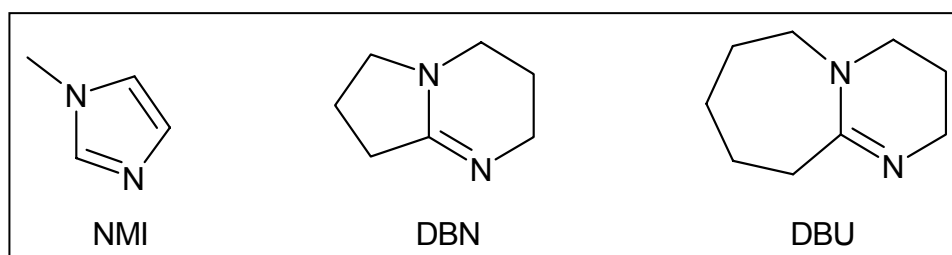
Die Depolymerisation bei Carbanilierung in DMSO beruht also offensichtlich auf einer Kombination aus Oxidation und  $\beta$ -Eliminierung. Da die  $\beta$ -Eliminierung basisch katalysiert wird, ist allerdings der depolymerisierende Effekt des in DMSO nur schwach basischen NMI überraschend groß (in DMSO:  $\text{p}K_S(\text{NMI}) = 6,2$ ).<sup>122</sup> Für den Abbau bei

Carbanilierung in DMSO / NMI wird daher ein Reaktionsmechanismus formuliert, welcher durch eine simultan stattfindende Verschiebung der positiven und negativen Ladungen gekennzeichnet ist. Daraus resultiert eine niedrigere Energie des Übergangszustandes, da die Ladungstrennung verringert wird (**Abb. 5.4.11**). Bei Amidi-  
nen wie 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) und 1,5-Diazabicyclo-[4.3.0]non-5-en (DBN) ist diese leichte Ladungsverschiebung ebenso möglich. Beide Verbindungen sind effektive Katalysatoren von  $\beta$ -Eliminierungen; z.B. verläuft die  $\beta$ -Eliminierung der Substituenten in 4-Stellung bei Uronsäureestern durch den Zusatz von DBU besonders glatt (**Abb. 5.4.12**).<sup>123</sup> Bedingt durch den aromatischen Charakter von NMI sind DBU und DBN allerdings auch weit stärkere Basen als dieses.

Intakte, d.h. nicht oxidierte Cellulose wird von NMI in DMSO bei 70 °C nicht angegriffen, wie die Untersuchungen an Modellverbindungen zeigten (Kap. 5.9). Der nach  $\frac{1}{2}$  d Umsetzung von ES-2 in einem DMSO-Py-TFA-NMI-Gemisch gegenüber dem DMSO-Py-TFA-Gemisch verstärkte Polymerabbau ist demnach durch Eliminierungsreaktionen an oxidierten AGE zu erklären. Ein Teil dieses Ansatzes mit Py-TFA und NMI wurde für insgesamt 14 d inkubiert, was zur Reduktion des  $P_w$  auf 210 führte (nach  $\frac{1}{2}$  d:  $P_w = 260$ ). Die Eliminierungsreaktionen waren offenbar nach  $\frac{1}{2}$  d bereits weitgehend beendet, und vermutlich wurden nur noch weniger reaktive Strukturen wie AGE mit Carboxyl- oder Lactongruppen umgesetzt.



**Abb. 5.4.11 Vermuteter Mechanismus der NMI-katalysierten  $\beta$ -Eliminierung am Beispiel einer in Cellulose(carbanilat) enthaltenen 3-Keto-AGE.**



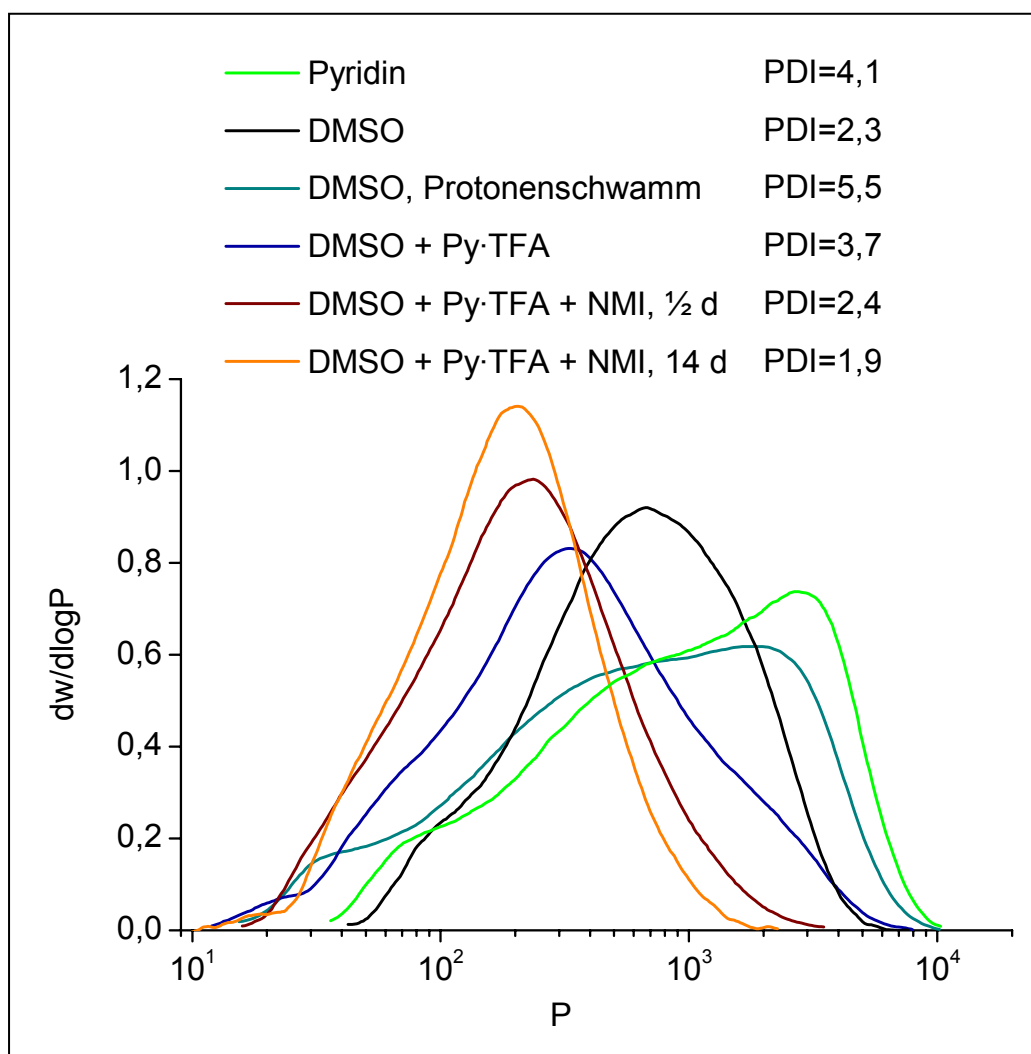
**Abb. 5.4.12** Strukturen von NMI, DBN und DBU.

Daß eine prinzipielle Korrelation der Depolymerisation mit der Basizität der in Kombination mit DMSO eingesetzten Amine nicht besteht, war bereits publiziert worden.<sup>18</sup> So bewirkte die Anwesenheit der stärkeren Base 4-*N,N*-Dimethylaminopyridin (DMAP, in DMSO:  $pK_S = 7,95$ )<sup>124</sup> in einem aus DMSO, Pyridin (in DMSO:  $pK_S = 3,3$ )<sup>125</sup> und DMAP bestehenden Reaktionsgemisch eine Verringerung der  $P_w$ -Reduktion gegenüber dem in DMSO-Pyridin hergestellten Carbanilat.<sup>18</sup> Dieser Effekt kann damit erklärt werden, daß die Oxidation cellulosischer Hydroxylgruppen nach dem *Pfitzner-Moffatt*-Mechanismus vom Vorhandensein freier Protonen abhängig ist. DMAP ist im Gegensatz zum schwächer basischen Pyridin in der Lage, zumindest einen Teil der freien Carboxylgruppen zu deprotonieren, was eine Hemmung der Oxidation und damit eine Verringerung des Abbaus bewirkt. Der gleiche Effekt trat durch die Zugabe der sehr starken Base 1,8-Bis(dimethylamino)-naphthalin (Protonenschwamm, in  $H_2O$ :  $pK_S = 12,1$ )<sup>126</sup> zum Carbanilierungsansatz der Probe ES-2 in DMSO ein. Die Base wurde dabei in rund 100-facher Menge der im Ansatz vorhandenen cellulosischen Carboxylgruppen (Gesamtgehalt) eingesetzt und die Cellulose-Suspension in der DMSO-Amin-Mischung unter Schutzgas bei 50 °C über 3 d gerührt, bevor die Zugabe von PhNCO und die anschließende Derivatisierung über 2 d bei 70 °C erfolgten. Das so synthetisierte Carbanilat hatte trotz der längeren Reaktionszeit einen deutlich weniger verringerten  $P_w$  als die beiden anaerob in DMSO hergestellten CTC (**Abb. 5.4.10**). Die Verwendung der Reaktionsmischung verursachte dennoch einen Ketten-Abbau, was auf die kinetische Inaktivität der Base (sehr langsam erfolgende Protonierung und Deprotonierung) und auf Zugänglichkeitsprobleme aufgrund der Größe und Hydrophobizität des Moleküles zurückgeführt wird.<sup>127</sup> Weiterhin war zu beobachten, daß die Auflösung der Cellulose hier wesentlich langsamer vonstatten ging als bei Verwendung von reinem DMSO, womit sich zeigt, daß die höhere Reaktivität bei der Carbanilierung von Cellulose in DMSO im Vergleich zu Pyridin mindestens zum Teil auf die stattfindende Depolymerisation zurückzuführen ist.

**Abb. 5.4.13** zeigt die MWD aller aus ES-2 in DMSO-Medien präparierten Carbanilate sowie zum Vergleich auch die MWD des über ½ d anaerob bei 70 °C in Pyridin hergestellten CTC. Auffällig ist die sehr breite MWD der in DMSO und Protonen-

schwamm hergestellten Probe. Im Vergleich zur MWD des in reinem DMSO synthetisierten CTC zeigten sich eine deutliche Verringerung des Abbaus im höhermolekularen Anteil sowie das Auftreten (bzw. die Bewahrung) einer zusätzlichen niedermolekularen Fraktion.

Die MWD des in DMSO unter Zusatz von Py·TFA hergestellten CTC ist gegenüber der DMSO-Probe ebenfalls verbreitert, während zusätzlich vorhandenes NMI eine Verengung bewirkte. Sehr kurzkettige CTC-Moleküle sind zunehmend im Fällmedium löslich, so daß die Werte für mittlere  $P_w$  und die MWD im Bereich der sehr kleinen Moleküle unsicherer werden.



**Abb. 5.4.13** MWD aus ES-2 in unterschiedlichen Medien synthetisierter Carbanilate. Die SEC erfolgte mit THF als Eluenten. Die  $P_w$ -Werte sind in Abb. 5.4.9 wiedergegeben.

## 5.5 Identifizierung von Dimethylsulfonium-Ionen

Cellulose erleidet stets einen ausgeprägten Abbau, wenn sie in DMSO an Stelle von Pyridin carbaniliert wird, wobei das Ausmaß der Depolymerisation eine klare Abhängigkeit von der eingesetzten Cellulose zeigte. Als Grund für den Abbau wurde die Bildung labiler oxidierter AGE in den Celluloseketten durch die Oxidation von Hydroxylgruppen nach einem der *Pfitzner-Moffatt*-Oxidation analogen Mechanismus sowie darauffolgende  $\beta$ -Eliminierung postuliert. Mittels NMR-Spektroskopie an entsprechenden Modellsystemen sollte daher der Nachweis von Dimethylsulfonium-Ionen als Schlüsselintermediate der *Pfitzner-Moffatt*-Oxidation erfolgen.

Die Modellgemische setzten sich aus DMSO, PhNCO und Carbonsäuren - mengenmäßig in der genannten Reihenfolge - zusammen. Diese Zusammensetzung entspricht damit im Prinzip jener der Carbanilierungsansätze in DMSO, welche aus DMSO, PhNCO und den 3 carboxylgruppenhaltigen Celluloseproben bestanden.

Carboxylgruppen treten in Chemiezellstoffen in Konzentrationen von etwa 10 bis 30  $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$  auf,<sup>128</sup> was etwa 1 Carboxylgruppe pro etwa 200 bis 600 AGE entspricht. Es handelt sich dabei um Gesamt-Carboxylgruppengehalte, gebildet aus der Summe der Gehalte an Lactonen, Metallcarboxylaten („versalzte“ Carboxylgruppen) und freien COOH-Gruppen.<sup>129</sup> Das Vorhandensein freier cellulosischer COOH-Gruppen ist Voraussetzung für den Ablauf der *Pfitzner-Moffatt*-Oxidation bei der Carbanilierung in DMSO, denn im Unterschied zu wässrigen Milieus kann hier kaum eine Hydrolyse von Lactonen erfolgen (Reaktion von H<sub>2</sub>O-Spuren mit PhNCO).

Die NMR-Messungen wurden mit einem 500-MHz-Spektrometer (Bruker DRX 500) bei Raumtemperatur vorgenommen, als LM diente perdeuteriertes Acetonitril (CD<sub>3</sub>CN) und als innerer Standard für die chemische Verschiebung das stets in CD<sub>3</sub>CN vorhandene CD<sub>2</sub>HCN ( $\delta = 1,95$  ppm). Bei einigen Messungen wurden DMSO-h<sub>6</sub> als Lösungsmittel und DMSO-d<sub>6</sub> als externer lock verwendet.

Ausgewertet werden konnten nur <sup>1</sup>H-NMR-Spektren, da die Gemische mit Carbonsäurezusätzen ausgeprägte Instabilität aufwiesen und daher Meßzeiten von nur wenigen Minuten möglich waren. Aufgrund der Freisetzung von CO<sub>2</sub> durch verschiedene Prozesse baute sich nach dem Mischen der Komponenten teils erheblicher Druck in den Meßröhrchen auf, der in einem Fall zum Herausschleudern der Lösungen führte und daher eine Gefahr für den Probenkopf des Spektrometers bedeutete. Versuche der Aufnahme von <sup>13</sup>C-NMR- und 2D-NMR-Spektren mußten daher jeweils vorzeitig abgebrochen werden. Kühlung mit Stickstoff von -10 °C führte zu keiner merklichen Stabilisierung, sondern bewirkte nur die Verbreiterung der Signale.

Erwartungswerte für chemische Verschiebungen ( $\delta$ ) wurden unter Nutzung der Software ACD/HNMR der Fa. Advanced Chemistry Development Inc. (Canada) abgeschätzt oder Literaturquellen (Spektrenatlanten)<sup>130</sup> entnommen.<sup>131, 132</sup> Durch die indi-

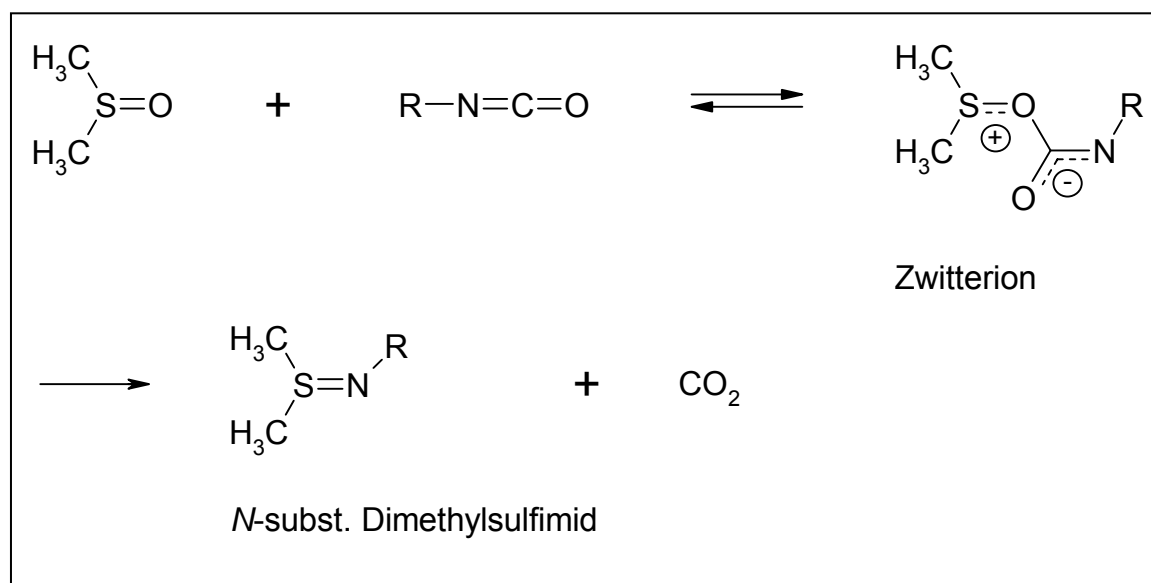


viduellen Polaritäten der einzelnen Reaktionsgemische und spezielle Lösungsmittel-effekte z.B. die Ausbildung von Wasserstoffbrücken in DMSO unterliegen Werte für  $\delta$  Variationen im Bereich von einigen 0,1 ppm.<sup>132</sup> Dies war insbesondere für die zu beobachtenden kationischen Reaktionsprodukte zu erwarten, weil DMSO ein sehr gut Kationen solvatisierendes LM ist.<sup>82, 133</sup>

### 5.5.1 Das System DMSO / Phenylisocyanat

DMSO wird am Sauerstoffatom durch aktivierte Isocyanate acyliert,<sup>133</sup> so daß die Entstehung zwitterionischer Intermediate zu vermuten war.

Bisher konnte nur das zwitterionische Intermediat aus der Reaktion von DMSO mit Chlorsulfonylisocyanat bei tiefer Temperatur (-80 °C) mittels <sup>13</sup>C-NMR spektroskopisch charakterisiert werden.<sup>134</sup> Für Reaktionen von DMSO mit Isocyanaten zu Sulfimiden wurden jedoch Zwitterionen als Intermediate postuliert (**Abb. 5.5.1**).<sup>133</sup> Aufgrund ihrer Unbeständigkeit, welche vom Isocyanat abhängt, ist die Umkehrung der Bildungsreaktion zu vermuten.



**Abb. 5.5.1** Reaktion von Isocyanaten mit DMSO über intermediäre Zwitterionen zu *N*-substituierten Dimethylsulfimiden.

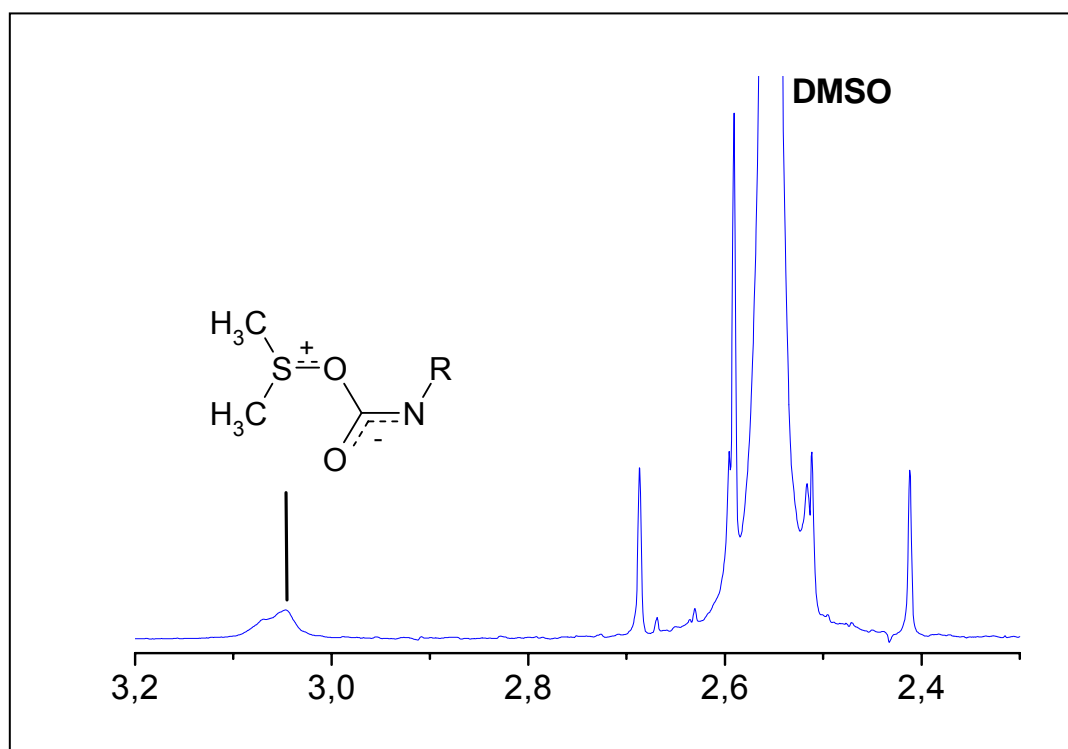
Für das System DMSO - PhNCO wurden dementsprechend 2 Singulets mit  $\delta \approx 3$  ppm für das Zwitterion und  $\delta \approx 2,6$  ppm für das *N*-Phenyldimethylsulfimid erwartet.

Die ca. 10 min nach Mischen der Komponenten erfolgte Messung zeigte deutlich ein verbreitertes Signal bei 3,07 ppm, während bei 2,6 ppm ein sog. Rotationsseitenband des DMSO erschien. Nach Stehenlassen derselben Mischung bei RT über einen

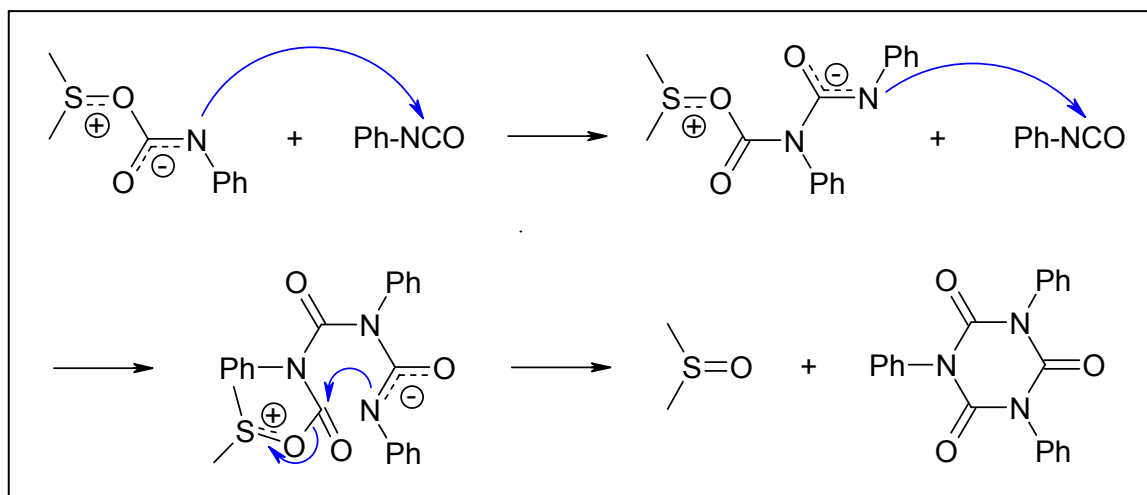
Zeitraum von 16 h war das Signal des Zwitterions verstärkt (3,04 ppm, **Abb. 5.5.2**). Es konnte wiederum kein Dimethylsulfimid im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum beobachtet werden, auch blieb die Suche im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ohne Erfolg, möglicherweise auf Grund der zu geringen gebildeten Menge.

Die Signalbreite der  $\text{CH}_3$ -Gruppen des Zwitteriones zeigt, daß es sich bei diesen nur um labile Addukte handelt, welche leicht wieder in die Komponenten zerfallen.

Für die Carbanilierung von Cellulose in DMSO bedeutet die Entstehung der zwitterionischen Spezies aus DMSO und  $\text{PhNCO}$ , daß als Nebenreaktion der Derivatisierung prinzipiell die Oxidation cellulosischer Hydroxylgruppen ablaufen kann. Höhere Temperaturen unterdrücken allerdings die Entstehung der Zwitterionen (kein NMR-Signal). Mit der Identifizierung der Zwitterionen bietet sich auch eine Erklärung für die von *Evans et al.* beobachtete große Trimerisierungstendenz von  $\text{PhNCO}$  in DMSO-Amin-Gemischen an (**Abb. 5.5.3**).<sup>18</sup> Amine kompensieren dabei teilweise die positive Ladung und stabilisieren damit die zwitterionische Spezies. Ein entsprechender Mechanismus ist auch für DMF und DMAc anzunehmen, allerdings erklärt sich nicht ohne weiteres, weshalb die Trimerisierung in DMF etwa 13-mal so schnell abläuft wie in DMAc.<sup>18</sup>



**Abb. 5.5.2**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum einer Mischung von DMSO mit  $\text{PhNCO}$  in  $\text{CD}_3\text{CN}$  nach Stehenlassen (16 h bei RT). Bei 3,0 bis 3,1 ppm erscheint das Signal des zwitterionischen Intermediates.



**Abb. 5.5.3** Postulierter Mechanismus der Trimerisierung von PhNCO in DMSO über Zwitterionen.

### 5.5.2 Das System DMSO / Phenylisocyanat / Chloressigsäure

Glucon-, Glucuron- und Hexenuronsäurereste (letztere im Hemicelluloseanteil bei Sulfatzellstoffen) dürften den hauptsächlichen Anteil der in Cellulose-Materialien enthaltenen Carboxylgruppen ausmachen. Prinzipiell können auch Glucarsäurereste sowie weitere Zuckersäurebausteine infolge von Isomerisierungsreaktionen in alkalischem Milieu enthalten sein (z.B. Metasaccharinsäurereste).

Die Verwendung dieser monomeren Säuren für die Kernresonanz-Untersuchungen erschien jedoch aus mehreren Gründen nicht sinnvoll. So liegen  $^1\text{H}$ -Signale der Zuckersäurebausteine im Erwartungsbereich von 3 ppm, und die OH-Gruppen reagieren mit PhNCO, so daß dieses in großem Überschuß eingesetzt werden müßte. Durch das bei einigen Zuckersäuren mögliche Auftreten von Lactonen im Gleichgewicht mit den freien Säuren würden die Spektren noch unübersichtlicher bzw. nicht mehr auswertbar. Es wurde daher ein System zur Untersuchung ausgewählt, welches DMSO, PhNCO und mit Chloressigsäure (MCA) eine einfache Carbonsäure enthielt. Einem  $\text{pK}_\text{S}$ -Wert der MCA von 2,87 steht ein  $\text{pK}_\text{S}$ -Wert von  $2,8 \pm 0,1$  für 6-Carboxylcellulose gegenüber.<sup>135</sup> Außerdem enthält MCA eine Methylengruppe, was eine wichtige Möglichkeit der Identifizierung im Reaktionsgemisch auftretender Produkte und damit zusätzlicher Rückschlüsse auf die Entstehung der gesuchten Intermediate bedeutete. Lösungen von MCA in DMSO sind stabil, da keine nennenswerte Protonierung des DMSO erfolgt. Die Zugabe von PhNCO führte jedoch zu sofortiger Reaktion, was spektroskopisch verfolgt werden konnte.

Eine schematische Abfolge zu erwartender Umsetzungen von Carbonsäuren mit Iso-cyanaten und DMSO findet sich in **Abb. 5.5.4**.

Primär reagieren Carbonsäuren mit Isocyanaten zu den gemischten Säureanhydriden **1**, welche sich unter  $\text{CO}_2$ -Entwicklung zu den Säureamiden **2** zersetzen können.<sup>136, 137</sup> In Gegenwart überschüssiger Carbonsäure kann es zur Bildung des symmetrischen Carbonsäureanhydrides **3** kommen, wobei die abgespaltene *N*-subst. Carbamidsäure **4** in das entsprechende Amin **5** und  $\text{CO}_2$  zerfällt.<sup>138</sup> Das Amin reagiert mit überschüssigem Isocyanat zum *N,N'*-disubstituierten Harnstoff **6**.

DMSO kann durch die Säureanhydride **1** und **3** am Sauerstoffatom acyliert werden, wodurch die *N*-subst. Carbamoyloxydimethylsulfonium- **7** und die Acyloxydimethylsulfonium-Ionen **8** entstehen.<sup>133, 139, 140</sup>

**7** kann unter  $\text{CO}_2$ -Abgabe zum *N*-subst. Dimethylsulfimid **9** umlagern, während sich **8** zum Methylthiomethylester **10** umlagern kann (*Pummerer-Reaktion*).<sup>133, 141</sup>

Das nach kurzer Zeit aufgenommene NMR-Spektrum einer Mischung aus DMSO, PhNCO und MCA in  $\text{CD}_3\text{CN}$  zeigte ein Signal bei 2,93 ppm für ein Dimethylsulfoniumion (**Abb. 5.5.5**). Daneben erschien eine Gruppe von 4 Signalen bei etwa 4,2 bis 4,3 ppm, welche den Methylengruppen der Chloracetylreste unterschiedlicher Verbindungen zuzuordnen sind. Diese Zuordnung der 4 Signale ist durch ihre chemischen Verschiebungen sowie dadurch gegeben, daß die Spektren von Systemen mit Trichloressigsäure (TCA) und Trifluoressigsäure (TFA) keine Signale in diesem Bereich zeigten.

Nach Ablauf von 3 h war das Signal bei 2,93 ppm fast verschwunden, was die Labilität der beobachteten Spezies zeigt (**Abb. 5.5.5**). Dies und die chemische Verschiebung erlauben die Zuordnung des Signales zu den  $\text{CH}_3$ -Gruppen eines Dimethylsulfoniumions.

Zu entscheiden, welches der beiden möglichen Dimethylsulfonium-Ionen **7** und **8** vorlag, war im folgenden möglich. Ein Methylengruppensignal bei 4,31 ppm besitzt die Intensität von ca. 1/3 des Methyl-Signales bei 2,93 ppm, was für eine Zuordnung zum entsprechenden Chloracetoxymethylsulfoniumion **11** Voraussetzung ist. Versuche zur Aufnahme 2D-gekoppelter NMR-Spektren scheiterten jedoch aufgrund der extremen Zersetzlichkeit des Gemisches. Da die skalaren  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ - bzw.  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -Kopplungen von Methylen- und Methyl-Gruppen über 6 bzw. 5 Bindungen in **11** nicht detektiert werden können wurden hier NOESY-Messungen versucht.

Nach 3 h hatte die Intensität des  $\text{CH}_2$ -Signales bei 4,31 ppm zugenommen (Verschiebung nach 4,32 ppm); keine der beobachteten  $\text{CH}_2$ -Gruppen konnte daher Bestandteil von **11** sein. Dies erlaubte die Zuordnung des Singulett bei 2,93 ppm zum *N*-Phenylcarbamoyloxydimethylsulfonium-Ion **12**.

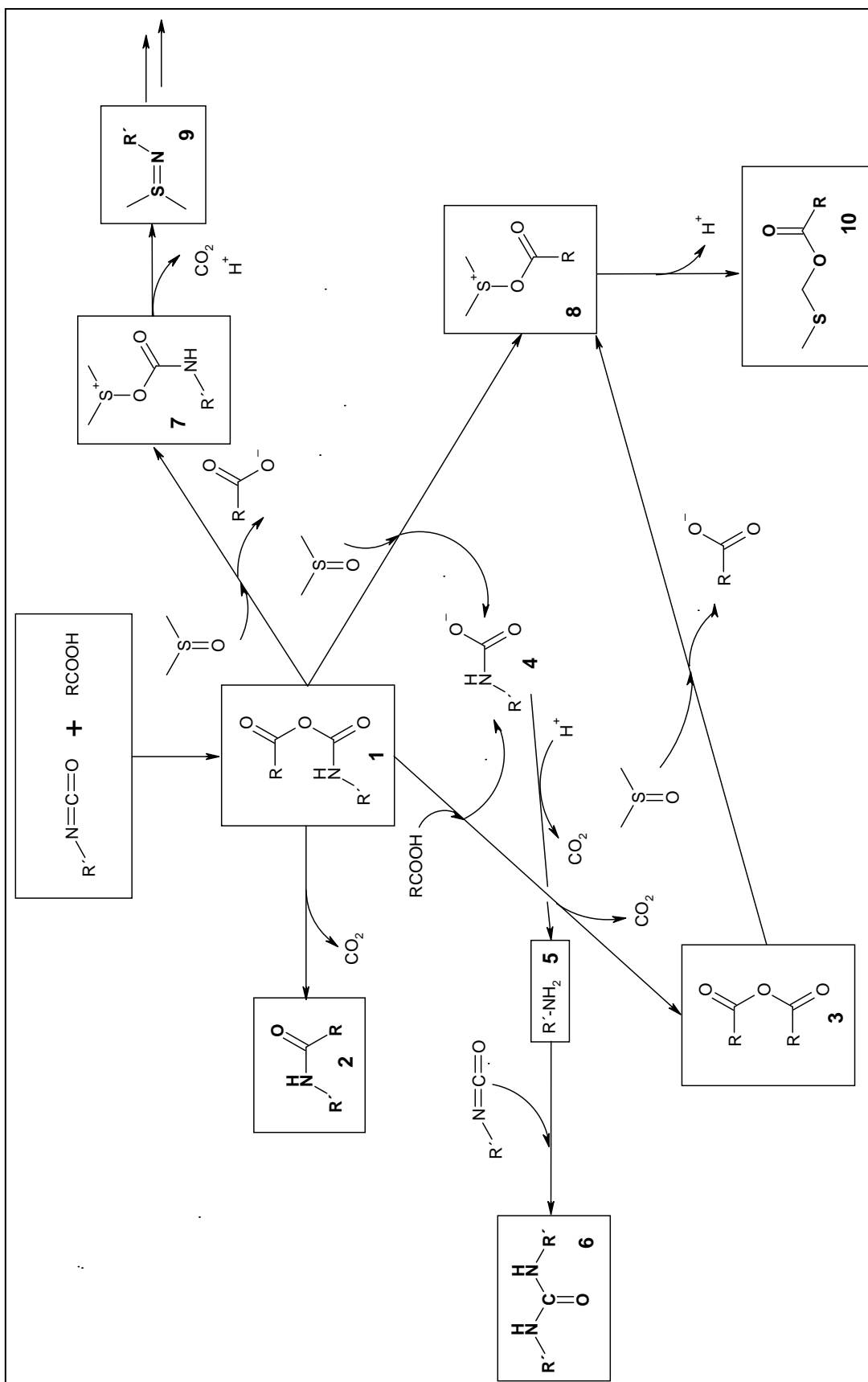
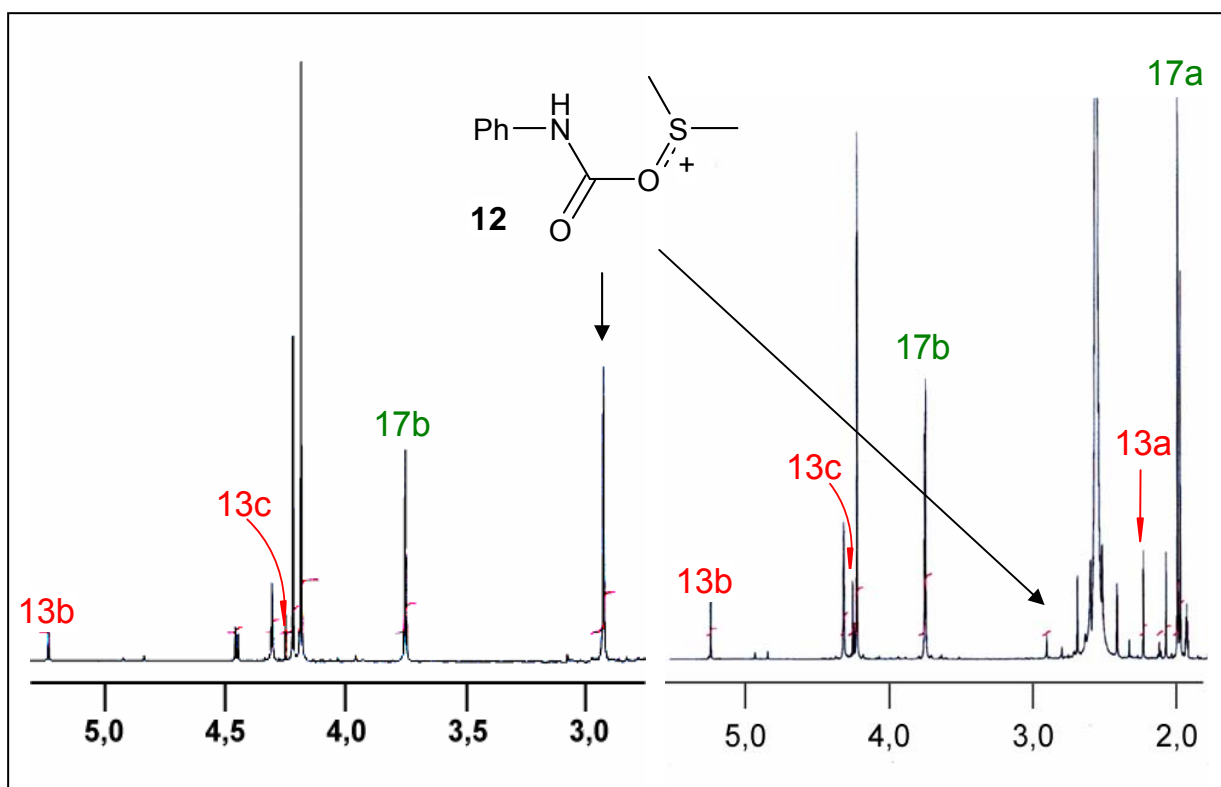


Abb. 5.5.4 Reaktionen des Systems DMSO-Isocyanat-Carbonsäure.<sup>133, 136-141</sup> Die hervorgehobenen Produkte 2, 6, 9 und 10 sind prinzipiell stabile Endprodukte der angeführten Umsetzungen. In Abhängigkeit vom Rest  $R'$  zeigen Sulfimide (9) Neigung zu Folgereaktionen.

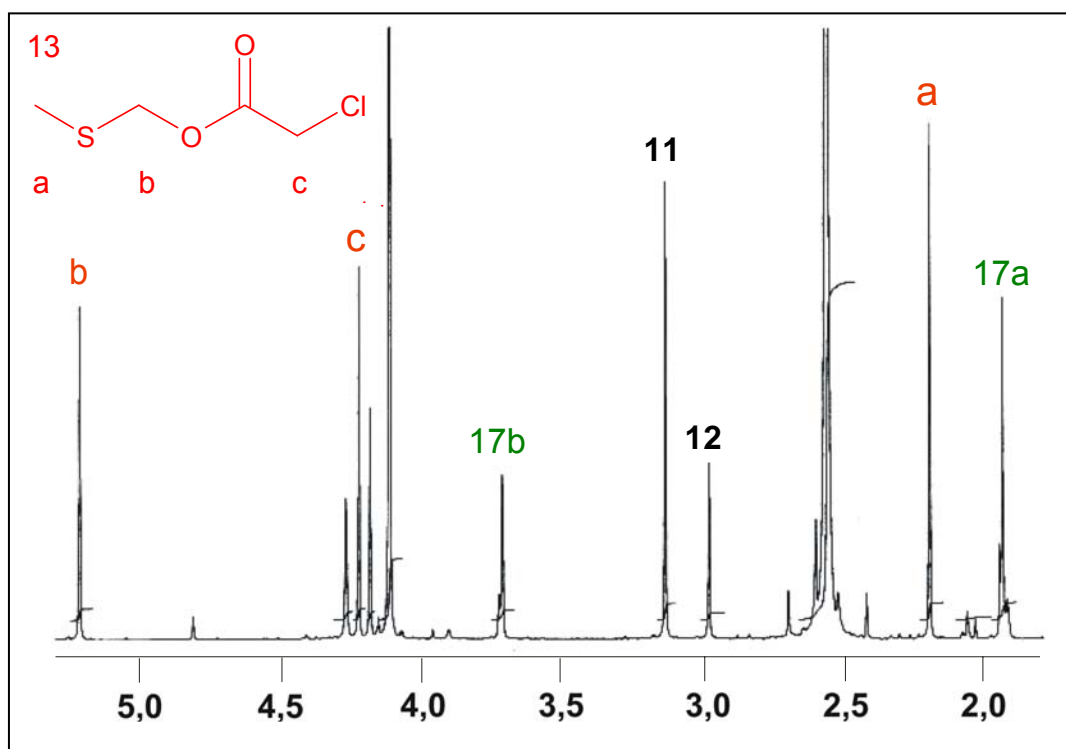


**Abb. 5.5.5**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren eines Gemisches von DMSO, PhNCO und MCA in  $\text{CD}_3\text{CN}$ ; Nachweis von *N*-Phenylcarbamoyloxymethylsulfonium-Ionen **12** sowie von den Folgeprodukten **13** und **17** nach 10 min (links) und nach 3 h (rechts).

In einer ergänzenden Untersuchung wurde ein Gemisch von Monochloressigsäureanhydrid (MCAA), PhNCO und DMSO in  $\text{CD}_3\text{CN}$  gemessen. Die Signale der Methylgruppen von **11** und **12** wurden bei 3,14 bzw. bei 2,98 ppm beobachtet, womit die Identifizierung von **12** sowie der Ausschluß von **11** im System DMSO-PhNCO-MCA direkt bestätigt wurden (**Abb. 5.5.6**).

Die Lage der Signale beider Dimethylsulfoniumionen änderte sich mit der Zusammensetzung der Medien etwas.

Sowohl im Gemisch aus PhNCO, DMSO und MCA als auch im Gemisch aus MCAA und DMSO bildete sich der Chloressigsäuremethylthiomethylester **13**, welcher mit Hilfe verschiedener NMR-Verfahren identifiziert werden konnte (DEPT, HSQC, HMBC, **Abb. 5.5.7**). Mit dem Auftreten von **13** in Gemischen aus DMSO, PhNCO und MCA wird die Entstehung von Dimethylsulfoniumionen zusätzlich belegt. Auf das Vorliegen von Chloracetoxymethylsulfonium-Ionen **11** kann daraus jedoch nicht geschlossen werden, weil **13** auch durch Reaktion des Carbeniumionens  $[\text{CH}_3\text{-S-CH}_2]^+$  **14** mit Chloracetationen gebildet werden kann.<sup>142</sup>



**Abb. 5.5.6**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum eines Gemisches von MCCA, PhNCO und DMSO in  $\text{CD}_3\text{CN}$ ; Nachweis von 12, Chloracetoxydimethylsulfonium-Ionen 11, Chloressigsäuremethylthiomethylester 13 sowie eines aus *N*-Phenyl-*S,S*-dimethylsulfimid 15 gebildeten Umlagerungsproduktes (17).

Nach Stehenlassen von Mischungen von DMSO, PhNCO und MCA konnte außerdem das Vorhandensein von methylthiomethyl-substituierten Phenyl-Gruppen nachgewiesen werden (**Abb. 5.5.6** und **5.5.7**, **Tab. 5.5.1**), welche sich in einer der *Sommelet-Hauser*-Umlagerung ähnlichen Reaktion aus *N*-Aryl-*S,S*-dimethylsulfimiden bilden können.<sup>143</sup> Im untersuchten Reaktionsgemisch bildete sich der *N*-Phenyl-*N'*-(*o*-methylthiomethylphenyl)-harnstoff **17** durch Decarboxylierung von **12**, Umlagerung des dabei entstehenden *N*-Phenyl-*S,S*-dimethylsulfides **15** zum *o*-Methylthiomethylanilin **16** und dessen Reaktion mit dem im Überschuß vorhandenen PhNCO. Der Nachweis von **17** ist damit ein weiterer indirekter Beweis für die Entstehung von *N*-Phenylcarbamoyloxydimethylsulfonium-Ionen **12** in der Reaktionsmischung (**Abb. 5.5.8**). Die chemischen Verschiebungen von **17** zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Angaben von *Carleton et al.*<sup>139</sup>

Wie zu erwarten war, bildete sich aus MCA und PhNCO ein gemischtes Säureanhydrid, welches durch Decarboxylierung zum Chloressigsäureanilid **18** reagierte (**Abb. 5.5.4**). **18** konnte identifiziert werden, indem es separat präpariert und der Reaktionsmischung zugesetzt wurde, was zur Verstärkung der zugehörigen Signale in den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren führte.

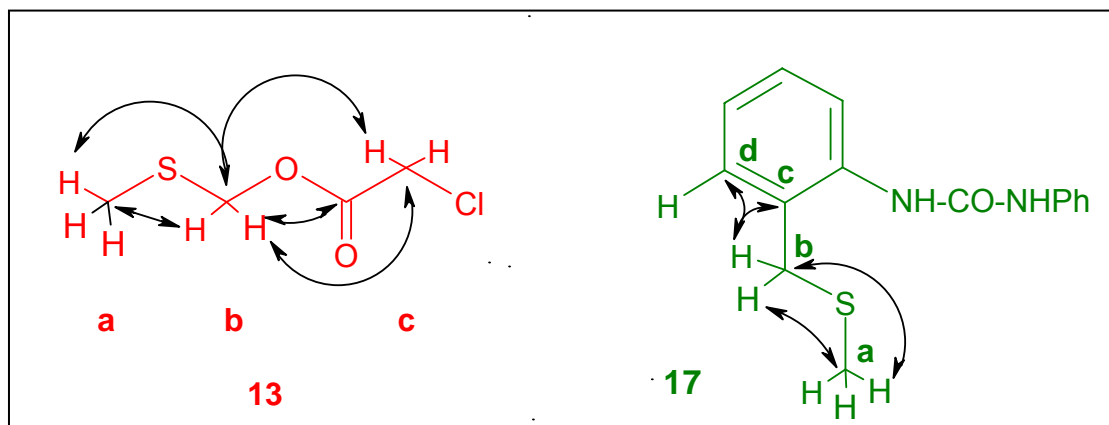


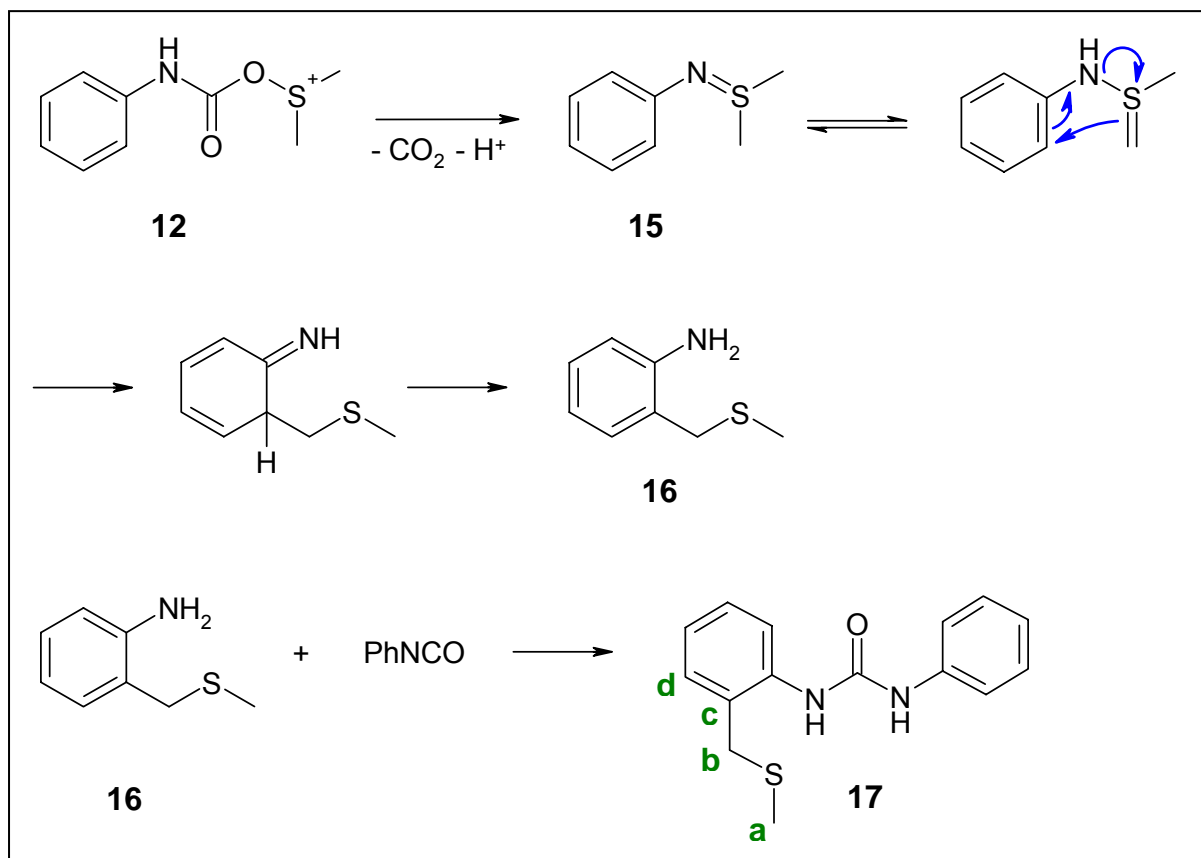
Abb. 5.5.7 Mit Hilfe von NMR-Verfahren ermittelte Kopplungen und daraus abgeleitete Signalzuordnungen für 13 und 17. Die ebenfalls beobachteten  $^1\text{J}$ -Kopplungen von  $^{13}\text{C}$ - und  $^1\text{H}$ -Atomen ( $^1\text{J}(^{13}\text{C}, ^1\text{H})$ ) wurden nicht dargestellt.

Tab. 5.5.1 Zuordnungen der NMR-Signale für 17 ( $\text{CDCl}_3$ ). Die publizierten Werte wurden durch Messung in  $\text{DMSO-d}_6$  bestimmt.<sup>139</sup>

Atomgruppe	$\delta (^1\text{H})$	$\delta (^{13}\text{C})$	$\delta (^1\text{H})^{139}$
<b>a</b>	1,89	14,84	1,97
<b>b</b>	3,65	33,94	3,75
<b>c</b>	-	136,7	
<b>d</b>	n.e.	129,76	

n.e. - nicht ermittelt





**Abb. 5.5.8** Decarboxylierung von 12 zum Sulfimid 15, Umlagerung von 15 zum o-Methylthiomethylanilin 16 und dessen Reaktion mit überschüssigem  $\text{PhNCO}$  zu N-Phenyl-N'-(o-methylthiomethylphenyl)-harnstoff 17.

### 5.5.3 Das System DMSO / Phenylisocyanat / Trichloressigsäure

Trichloressigsäure (TCA,  $\text{pK}_\text{S} = -0,08$ ) ist eine wesentlich stärkere Säure als die in der Cellulose zu erwartenden carboxylgruppenhaltigen Zuckerbausteine. Dennoch wurden entsprechende Untersuchungen vorgenommen, um Erkenntnisse über die mögliche O-Acylierung des DMSO zu Acyloxydimethylsulfonium-Ionen, also den Derivaten der jeweiligen Carbonsäuren zu gewinnen und damit die Zuordnung der Signale bei ca. 3,0 ppm zu Spezies **12** zu untermauern.

Die Entstehung von O-Acyloxydimethylsulfonium-Ionen wird wahrscheinlicher bei Einsatz stärkerer Carbonsäuren, weil die Carbonyl-C-Atome der Carboxylat-Reste in den gemischten Anhydriden (**1** in **Abb. 5.5.4**) steigende Elektrophilie aufweisen, was einer Reaktivitätserhöhung gegenüber dem nucleophilen Sauerstoff-Atom des DMSO gleichkommt.

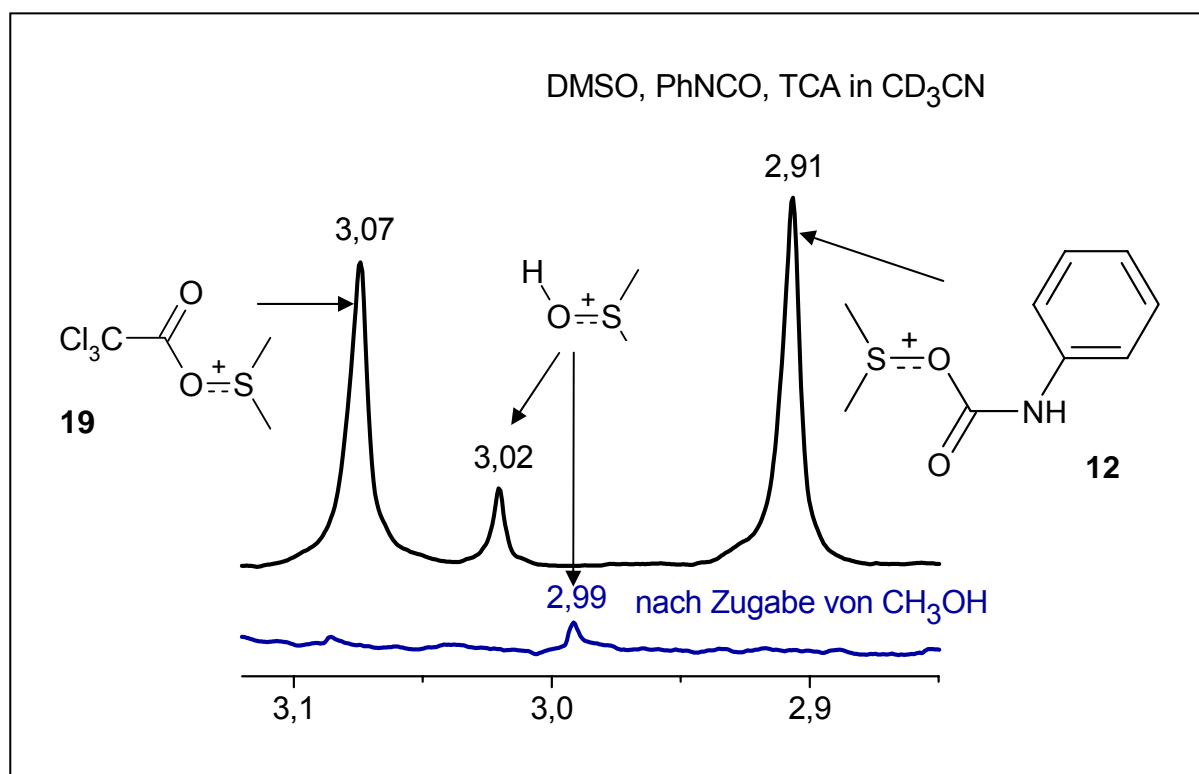
Aufgrund des stark sauren Charakters der TCA wurde bei Messung einer TCA-DMSO-Mischung ein intensives Signal für das protonierte DMSO bei 3,00 ppm erhal-

ten. Weiterhin trat allmählich Geruch nach Dimethylsulfid auf, was auf die sauer katalysierte Disproportionierung des DMSO zu Dimethylsulfid und Dimethylsulfon zurückzuführen ist.<sup>133</sup>

Die Zugabe von PhNCO bei RT führte zu rascher Umsetzung, erkennbar an der Erwärmung und allmählichen Gasentwicklung. Im Erwartungsbereich des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums für Dimethylsulfonium-Ionen erschienen zwei intensivere Signale neben dem nun viel schwächeren Peak des protonierten DMSO.

Dimethylsulfonium-Ionen werden bei Zugabe protischer Substanzen zersetzt, so daß nach Zugabe von Methanol im Überschuß im Erwartungsbereich von 3 ppm lediglich das Signal des protonierten DMSO detektiert wurde (**Abb. 5.5.9**).

Die  $\text{CH}_3$ -Gruppen von **12** weisen mit  $\delta = 2,91$  ppm nahezu die gleiche chemische Verschiebung auf wie die  $\text{CH}_3$ -Gruppen derselben Spezies, erzeugt im System DMSO-MCA-PhNCO (Kap. 5.5.2), was eine Bestätigung der dort vorgenommenen Signalzuordnung ist.

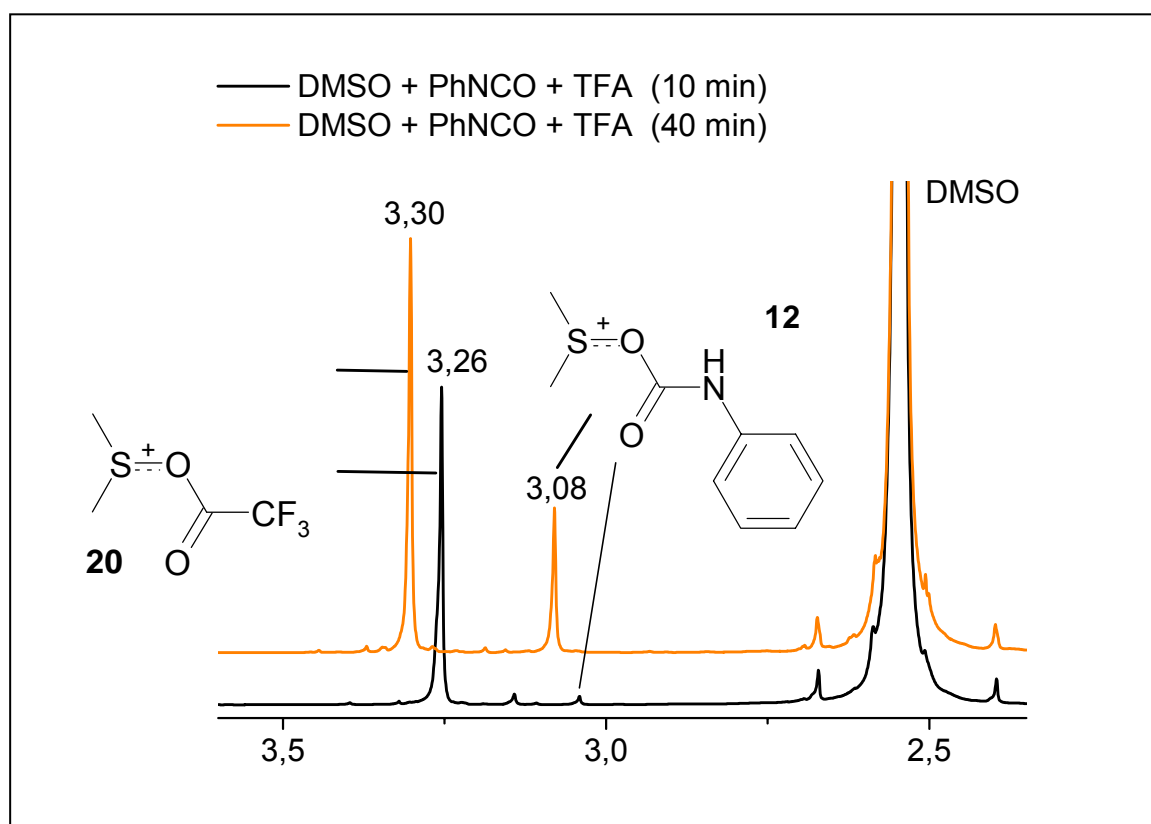


**Abb. 5.5.9**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum eines Gemisches von TCA, DMSO und PhNCO in  $\text{CD}_3\text{CN}$  10 min nach der Herstellung sowie nach Zugabe von Methanol. Neben **12** bildeten sich auch Trichloracetoxymethylsulfonium-Ionen **19**.

### 5.5.4 Das System DMSO / Phenylisocyanat / Trifluoressigsäure

Eine nochmalige Überprüfung der Signalzuordnung zu den beiden möglichen Dimethylsulfoniumionen war das Ziel der spektroskopischen Untersuchung eines Reaktionsgemisches mit Trifluoressigsäure (TFA). Aufgrund der im Vergleich zu TCA erhöhten Elektrophilie des Carbonyl-C-Atoms war die noch stärker bevorzugte Bildung von Trifluoracetoxydimethylsulfoniumionen **20** gegenüber **12** zu erwarten.

10 min nach der Herstellung der Mischung aus DMSO, PhNCO und TFA wurde ein  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum aufgenommen und nach 40 min die Messung wiederholt (**Abb. 5.5.10**).



**Abb. 5.5.10**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum eines Gemisches von DMSO, PhNCO und TFA in  $\text{CD}_3\text{CN}$  10 min und 40 min nach der Herstellung. Neben **12** bilden sich vor allem Trifluoracetoxydimethylsulfonium-Ionen **20**.

Da die Menge an Säure im Vergleich zu den vorher beschriebenen Systemen relativ groß war, wurde - verglichen mit den anderen Systemen - eine größere chemische Verschiebung des Methylgruppen-Signales für **12** beobachtet, was mit der erhöhten Polarität des Reaktionsgemisches zu erklären ist. Außerdem änderten sich die chemischen Verschiebungen mit der Reaktionszeit, was auf sich vollziehende Veränderungen in der Zusammensetzung der Mischung zurückzuführen ist.

Bemerkenswert ist, daß bei der ersten Messung kaum **12** zu beobachten war, wäh-

rend dessen Präsenz nach 40 min erheblich zugenommen hatte. Das Verhältnis der Intensitäten der Signale beider Dimethylsulfonium-Ionen **12** : **20** betrug nach 10 min 1 : 37 und nach 40 min 1 : 3, was die vermutete bevorzugte Bildung von **20** aufgrund der elektronischen Verhältnisse bestätigt.

### 5.5.5 Das System DMSO / Phenylisocyanat / Trichloressigsäure / Trifluoressigsäure

Mit der Untersuchung eines Systems aus DMSO, PhNCO, TCA und TFA wurden die bisher vorgenommenen Signalzuordnungen zu den einzelnen Dimethylsulfoniumionen nochmals bestätigt.

Etwa 10 min nach der Herstellung der Mischung wurde gemessen, wobei vier Signale von Dimethylsulfonium-Ionen beobachtet werden konnten. Neben sehr wenig protoniertem DMSO wurden die drei Spezies **12**, **19** und **20** detektiert (**Tab. 5.5.3**).

Es zeigte sich eine gute Übereinstimmung der chemischen Verschiebungen mit jenen der vorangegangenen Untersuchungen, womit die Zuordnung der  $^1\text{H}$ -Signale im Bereich von 3 ppm zu den einzelnen Dimethylsulfoniumionen zusätzlich abgesichert wird.

**Tab. 5.5.3 Zuordnung der Signale der  $\text{CH}_3$ -Protonen der Dimethylsulfoniumionen **12**, **19** und **20** im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Systems DMSO-PhNCO-TCA-TFA.**

$\delta$ in [ppm]	Zuordnung
3,00	<b>12</b>
3,13	<b>19</b>
3,34	<b>20</b>
3,04	(DMSO-H) $^+$

### 5.5.6 Zusammenfassung

Die Untersuchung von Systemen, bestehend aus DMSO, PhNCO und Carbonsäuren unterschiedlicher Stärken zeigten, daß die entsprechenden Dimethylsulfonium-Ionen gebildet werden. *N*-Phenylcarbamoyloxydimethylsulfonium-Ionen **12** konnten in allen untersuchten Mischungen mit Carbonsäuren nachgewiesen werden, bei den stärkeren Säuren TCA und TFA wurden auch die jeweiligen Acyloxydimethylsulfonium-

Ionen identifiziert. In der Mischung mit MCA bildeten sich keine entsprechenden Acyloxydimethylsulfonium-Ionen in nachweisbarer Menge, sondern nur Spezies **12**.

In Mischungen aus DMSO, PhNCO und MCA konnten zwei stabile Produkte (**13**, **17**) nachgewiesen werden, welche aus Dimethylsulfoniumionen entstanden waren. **17** bildete sich aus Spezies **12**, was dessen Bildung nochmals bestätigt.

Aus DMSO und PhNCO entstand das vermutete Zwitterion in geringer Menge, wobei die Breite des Signales auf einen Adduktcharakter schließen läßt.

Die Ergebnisse zeigen, daß bei Carbanilierung von Cellulose in DMSO eine Oxidation cellulosischer Hydroxylgruppen nach einem der *Pfitzner-Moffatt*-Oxidation entsprechenden Mechanismus stattfinden kann, wenn die eingesetzte Cellulose freie Carboxylgruppen enthält. Die Säurestärke der Carboxylgruppen-haltigen Cellulosebausteine läßt die überwiegende Entstehung von **12** erwarten, welche niedermolekulare Spezies sind und damit eine gute Beweglichkeit in Lösung aufweisen. Entstehen dennoch Acyloxydimethylsulfonium-Ionen, so sind diese an Cellulose-Ketten lokalisiert und damit relativ immobil. Eine Oxidation cellulosischer Hydroxylgruppen ist dann vornehmlich an denselben Ketten bzw. an den Carboxyl-AGE selbst zu erwarten.

Ein weit geringeres Ausmaß an Oxidation ist bei Abwesenheit von Säure zu erwarten, dann allein durch die Entstehung des labilen zwitterionischen Intermediates aus DMSO und PhNCO.

## 5.6 Untersuchungen zur Oxidation an Modellsystemen

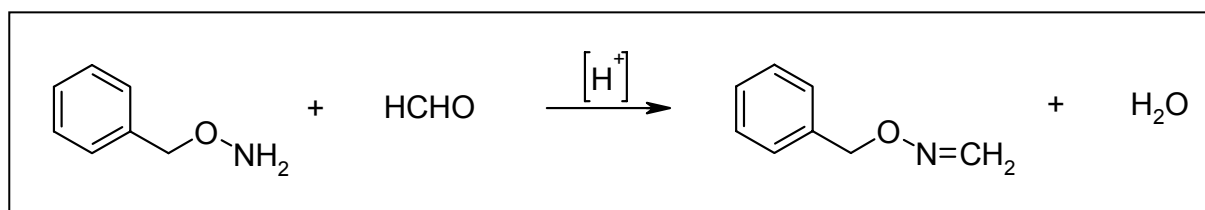
Bei der Carbanilierung in DMSO infolge Oxidation gebildete Carbonylgruppen sind an den Polymermolekülen lokalisiert, außerdem ist zu erwarten, daß die gebildeten Mengen gering sind. Ein direkter Nachweis der Oxidation als Nebenreaktion der Carbanilierung in DMSO ist daher sicher schwieriger als die Prüfung auf den Ablauf von Oxidation mittels Untersuchung entsprechender Modellsysteme.

Hierzu wurden einfache Systeme ausgewählt, welche Methanol als alkoholische Komponente an Stelle von Cellulose enthielten. DMSO wurde wie bei der Carbanilierung im großen Überschuß eingesetzt und diente damit gleichzeitig als Lösungsmittel. Außerdem kamen verschiedene Isocyanate, Carbonsäuren, deren Salze sowie organische Basen zum Einsatz, um Informationen zum Mechanismus der Oxidation zu erhalten.

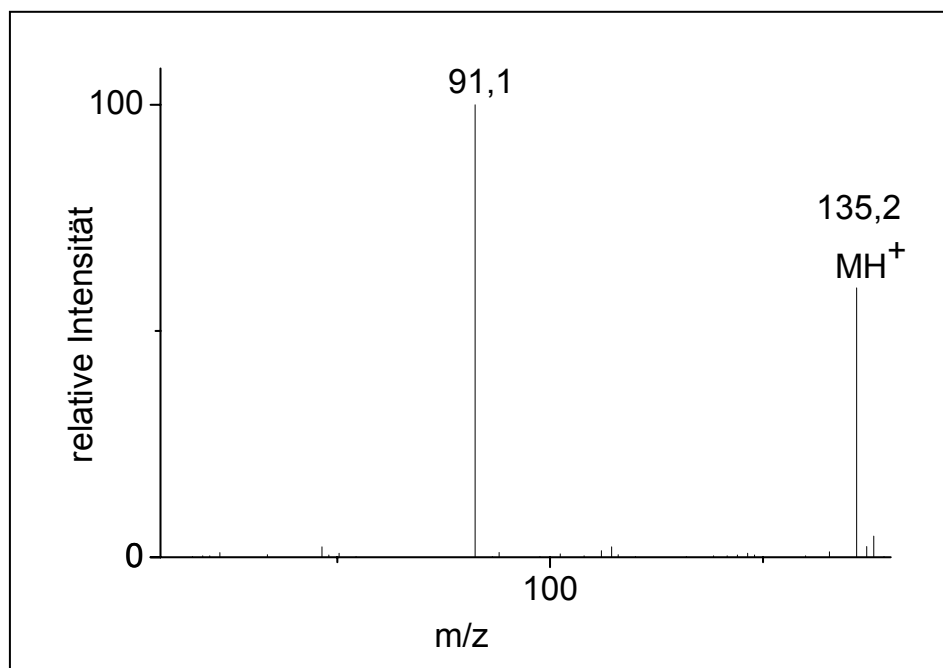
Methanol wurde als Alkohol ausgewählt, da der gebildete Formaldehyd eine hohe Reaktivität gegenüber Carbonylgruppen-Reagenzien aufweist. Deren Einsatz diente der Erzeugung von Derivaten zur Bestimmung des entstandenen HCHO. Eine Reihe durchgeführter Vorversuche mit verschiedenen Reagenzien führte nicht zur Entwick-

lung einer praktikablen Methode; u.a. wurde Derivatisierung mit Dimedon und selektive Extraktion des Produktes mit *o*-Dichlorbenzol versucht, doch ist die Prozedur insgesamt aufwendig und mit Schritten verbunden, die zum Verlust an HCHO führen können.<sup>1, 144</sup> Dieses Problem läßt sich prinzipiell mit dem Verfahren der Standardaddition lösen, allerdings bedeutet dies eine zusätzliche Komplizierung.

Ein gutes Verfahren ist mit der Derivatisierung mit *O*-Benzylhydroxylamin (BnONH<sub>2</sub>) bei RT gegeben. Die Oximierung läuft schnell und vollständig ab (**Abb. 5.6.1**), und das Produkt, das *O*-Benzylformaldehydroxim (BnON=CH<sub>2</sub>), kann nach chromatographischer Auftrennung der Reaktionsmischungen massenspektrometrisch bestimmt werden (LC-MS). BnON=CH<sub>2</sub> fragmentiert unter Bildung von Benzyl-Kationen (Bn<sup>+</sup>), welche sich zu den aromatischen Tropylium-Ionen stabilisieren (**Abb. 5.6.2**)<sup>131</sup> Dies erlaubte die Detektion und Bestimmung im Einzelionen-Modus (SIM), so daß BnON=CH<sub>2</sub> in den komplexen Produktgemischen selektiv detektiert werden konnte. Durch Messung im SIM ist weiterhin ein deutliches Absinken der Nachweis- und Bestimmungsgrenzen gegeben.



**Abb. 5.6.1** Bildung von *O*-Benzyl-formaldehydroxim (BnON=CH<sub>2</sub>).



**Abb. 5.6.2** Fragmentierung von BnON=CH<sub>2</sub> im Positiv-Ionen-Modus. Die entstehenden Benzyl-Kationen stabilisieren sich zu aromatischen Tropylium-Ionen, C<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>.

Bei ausreichender Reaktionszeit (2 h bei RT in neutraler, wäßriger oder organisch-wäßriger Phase) betrug die Wiederfindungsrate an HCHO auch für die niedrigsten gemessenen Konzentrationen praktisch 100 %, so daß eine externe Kalibrierung des LC-MS-System vorgenommen werden konnte.

Zur Auswahl eines geeigneten Isocyanates wurden drei verschiedene Isocyanate unterschiedlicher Reaktivität für die Modelluntersuchungen erprobt. Diese waren PhNCO, das weniger reaktive 3-Methoxyphenylisocyanat sowie Cyclohexylisocyanat, welches die geringste Reaktivität aufweist. Jedes der drei Isocyanate führte in Kombination mit DMSO und den übrigen Zusätzen zur Bildung von HCHO. Mit dem Einsatz von 3-Methoxyphenylisocyanat erfolgten die Umsetzungen mit mäßiger Geschwindigkeit, während PhNCO bereits heftiger reagierte. Dies zeigte sich durch merkliche Erwärmung der Reaktionsansätze, was als problematisch im Hinblick auf die Vergleichbarkeit zwischen den Ansätzen anzusehen war. Cyclohexylisocyanat hingegen ist nur wenig reaktiv, so daß für alle weiteren Versuche das 3-Methoxyphenylisocyanat ausgewählt wurde.

Die Hauptreaktion in den Modellansätzen und damit die Hauptursache für die Erwärmung bleibt natürlich die Addition von Isocyanat an Methanol.

### 5.6.1 Herstellung des O-Benzyl-formaldehydoximes

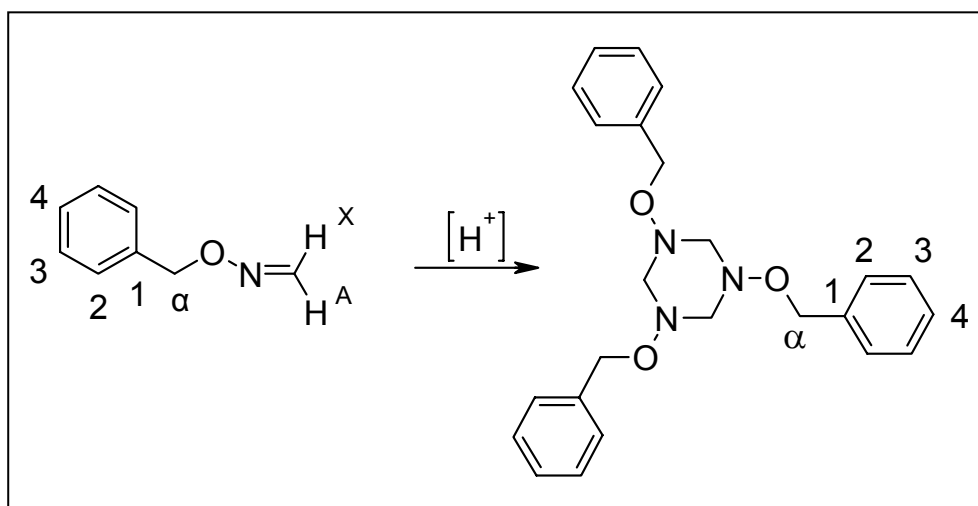
Das O-Benzyl-formaldehydoxim ( $\text{BnON}=\text{CH}_2$ ) wurde zum Zweck der Kalibrierung des LC-MS-Systemes nach Literaturangaben hergestellt.<sup>145</sup> Es fiel bei der Vereinigung konzentrierter wäßriger HCHO-Lösung mit  $\text{BnONH}_2$  als öliges Produkt von intensivem Geruch an und sollte sich nach der Beschreibung durch Behandlung mit konzentrierter Salzsäure verfestigen. Das feste Produkt sollte sich anschließend durch Umkristallisation aus Ethanol reinigen lassen ( $F_{\text{p, Literatur}} = 108,5$  bis  $109,5$  °C).

Tatsächlich kommt es zu spontaner Kristallisation, wenn neben einen Tropfen  $\text{BnON}=\text{CH}_2$  etwas Salzsäure gebracht wird. Das entstehende Kristallisat ist geruchlos und weist nach Umkristallisieren einen Schmelzpunkt von 109 bis 111 °C auf. Das Verhältnis der chemischen Elemente ist für  $\text{BnON}=\text{CH}_2$  und das feste Produkt identisch.

Anhand der IR-Spektren war zu erkennen, daß es sich bei dem Oxim  $\text{BnON}=\text{CH}_2$  und dem Sekundärprodukt um zwei verschiedene Substanzen handelte. Im Spektrum von  $\text{BnON}=\text{CH}_2$  konnten die Absorption bei  $1612\text{ cm}^{-1}$  mittlerer Intensität der Valenzschwingung  $\nu\text{C}=\text{N}$  und die starke Absorption bei  $1016\text{ cm}^{-1}$   $\gamma\text{CH}$  der  $=\text{CH}_2$ -Gruppe zugeordnet werden. Diese Schwingungen treten im IR-Spektrum des Sekundärproduktes nicht auf, außerdem enthalten beide Verbindungen keine OH- und NH-Gruppen.

Die NMR-Spektren der beiden Verbindungen weichen stark voneinander ab (**Abb. 5.6.4**), das Verhältnis der einzelnen Protonensorten ist jedoch konstant. So treten jeweils fünf aromatische, zwei Benzyl- sowie zwei weitere Methylen-Protonen auf. Die Protonen dieser Methylen-Gruppe des Primärproduktes zeigen die typische Verschiebung für olefinische Protonen und bilden ein AX-Spinsystem. Die Protonen A und X sind diastereotop und daher magnetisch nicht äquivalent. Ihre geminale Kopplungskonstante  $^2J(\text{H},\text{H})$  beträgt 8,2 Hz. An Stelle der scharfen Signale für die olefinischen Protonen der Oxim-Gruppe im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Primärproduktes  $\text{BnON}=\text{CH}_2$  tritt im Spektrum des Sekundärproduktes ein breites Singulett auf, welches aufgrund seiner Verschiebung von  $\delta = 3,83$  ppm einer aliphatischen  $\text{CH}_2$ -Gruppe zuzuordnen ist. Die Signalbreite läßt auf eine hohe Beweglichkeit dieser Gruppe bzw. auf den Austausch von Protonen schließen. Die Vermutung, daß es bei der sauer katalysierten Umwandlung von  $\text{BnON}=\text{CH}_2$  zur Trimerisierung zum zyklischen 1,3,5-Tris-benzyloxy-1,3,5-triazinan kommt, geht mit sämtlichen analytischen Befunden konform. Das breite Resonanzsignal für die  $\text{CH}_2$ -Gruppen des Triazinan-Ringes erklärt sich mit der schnellen Ring-Inversion bei RT. (Bei entsprechend niedriger Temperatur würde man getrennte Signale für axiale und äquatoriale Protonen erhalten.)

Nach Kenntnis der Struktur konnte ferner das gegenüber  $\text{BnON}=\text{CH}_2$  deutlich kompliziertere Massenspektrum des Sekundärproduktes interpretiert und damit die Struktur bestätigt werden (**Abb. 5.6.3**).



**Abb. 5.6.3** Durch Einwirkung konzentrierter Säure tritt Reaktion des  $\text{BnON}=\text{CH}_2$  zum 1,3,5-Tris-benzyloxy-1,3,5-triazinan ein.



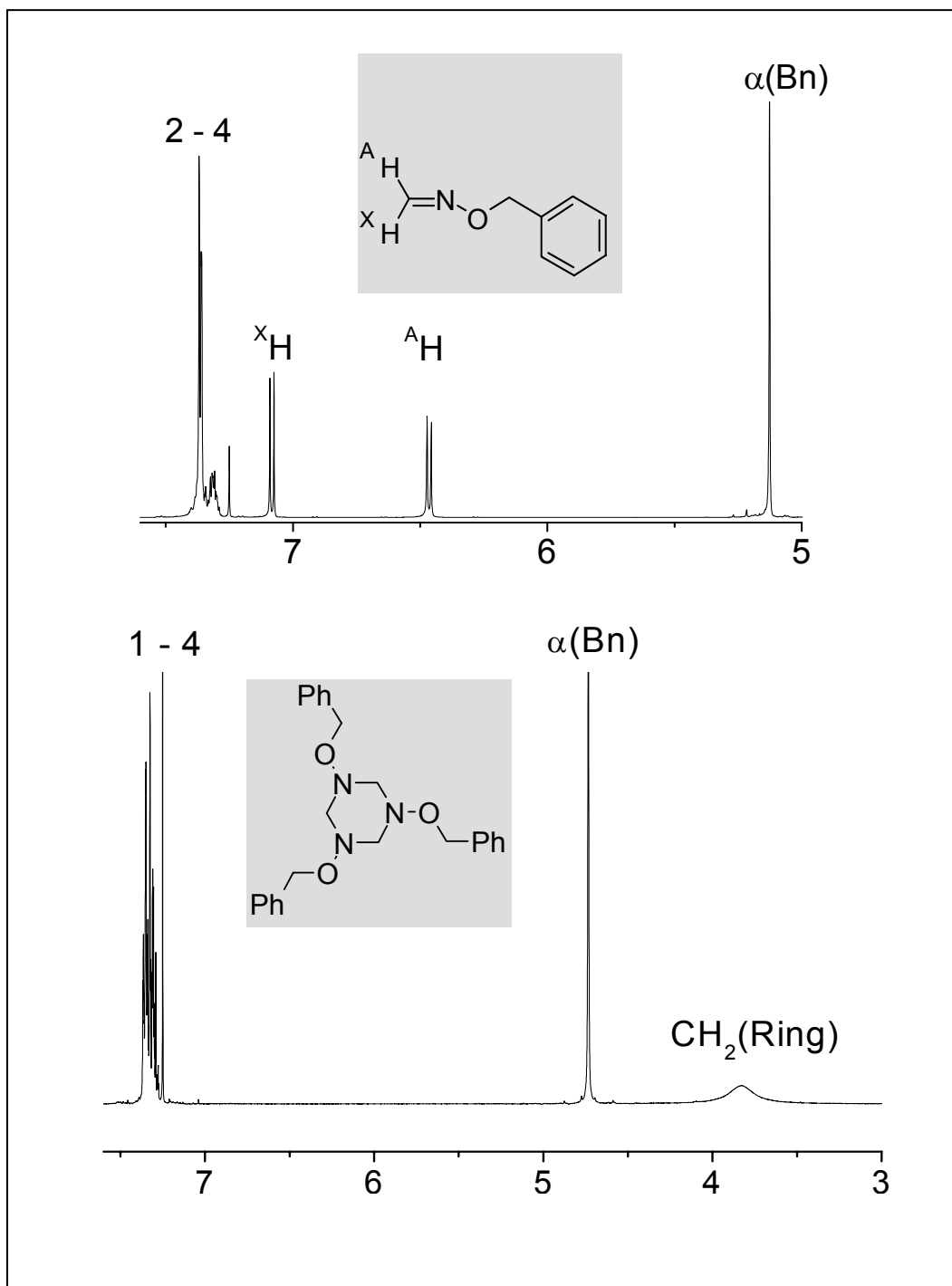


Abb. 5.6.4  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von  $\text{BnON}=\text{CH}_2$  (oben) und 1,3,5-Tris-benzyloxy-1,3,5-triazinan (unten). Zur Nummerierung der Signale siehe Abb. 5.6.3.

### 5.6.2 Untersuchungen zur Oxidation von Methanol im System DMSO / Isocyanat / Carbonsäure

Die Zusammensetzungen der Reaktionsansätze wurden in Anlehnung an die Versuchsvorschrift der Originalpublikation von Pfitzner und Moffatt sowie mit Bezug zur Carbanilierung von Cellulose in DMSO ausgewählt.<sup>120</sup> Bei der verwendeten Standard-Prozedur für die *Pfitzner-Moffatt*-Oxidation wird der zu oxidierende Alkohol in einem größeren Überschuß an DMSO gelöst, mit der 3-fachen molaren Menge an Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) und der 0,5-fachen molaren Menge an Pyridiniumtrifluoracetat (Py·TFA) umgesetzt. An Stelle von reinem DMSO werden auch Lösungen von DMSO in inerten Lösungsmitteln verwendet. Die Umsetzungen erfolgen in der Regel bei RT und sind nach einer Zeit von einigen Stunden bis zu einem Tag beendet.<sup>120</sup>

Es liegt ein 3-stufiger Reaktionsmechanismus vor, wobei der erste Schritt in der säureabhängigen Addition des DCC an DMSO und der dritte Schritt in der basekatalysierten Fragmentierung des Alkoxydimethylsulfonium-Ions zur Carbonylverbindung und Dimethylsulfid bestehen (Schritt 3b in **Abb. 5.6.5**). Alternativ kann die Fragmentierung des Alkoxydimethylsulfonium-Ions auch über dessen Ylid-Form ablaufen, welches ebenfalls basekatalysiert ist (Schritt 3a in **Abb. 5.6.5**).<sup>121</sup> Das Alkoxydimethylsulfonium-Ion entsteht im zweiten Schritt der Reaktion durch Austausch der Acyloxy- gegen die Alkoxy-Gruppe unter Bildung von *N,N'*-Dicyclohexylharnstoff.

Die eigenen Untersuchungen sollten zeigen, ob den *Pfitzner-Moffatt*-Ansätzen entsprechende Reaktionsgemische (bestehend aus DMSO, Isocyanat, Alkohol sowie verschiedenen Zusätzen) zur Oxidation des Alkoholes führen.

Hauptreaktion in derartigen Gemischen ist die Addition des Isocyanates an den Alkohol (Urethanbildung), daneben treten bei Zusatz von Carbonsäuren die in **Abb. 5.5.4** angegebenen Umsetzungen mit Isocyanat zu Säureamiden, Methylthiomethylestern, Diphenylharnstoff sowie zum *N*-Phenyl-*N'*-(*o*-methylthiomethylphenyl)-harnstoff auf.

Der Ablauf der *Pfitzner-Moffatt*-Oxidation ist auf empfindliche Weise abhängig von der Stärke saurer und basischer Zusätze, weil - wie angeführt - die Schritte 1 und 3 entgegengesetzter Katalyse bedürfen.<sup>121</sup> Daher wurde neben Py·TFA auch die Monochloressigsäure (MCA) eingesetzt, welche annähernd die Säurestärke der in Cellulose vorhandenen Carboxylgruppen aufweist. Die Säurestärke von Py·TFA ist dagegen jene des protonierten Pyridins ( $\text{Pyridin} \cdot \text{H}^+$  in DMSO,  $\text{pK}_\text{S} = 3,3$ ).

Außerdem wurde auch eine Versuchsreihe unter Verwendung der sehr starken Säure TFA als Additiv durchgeführt.

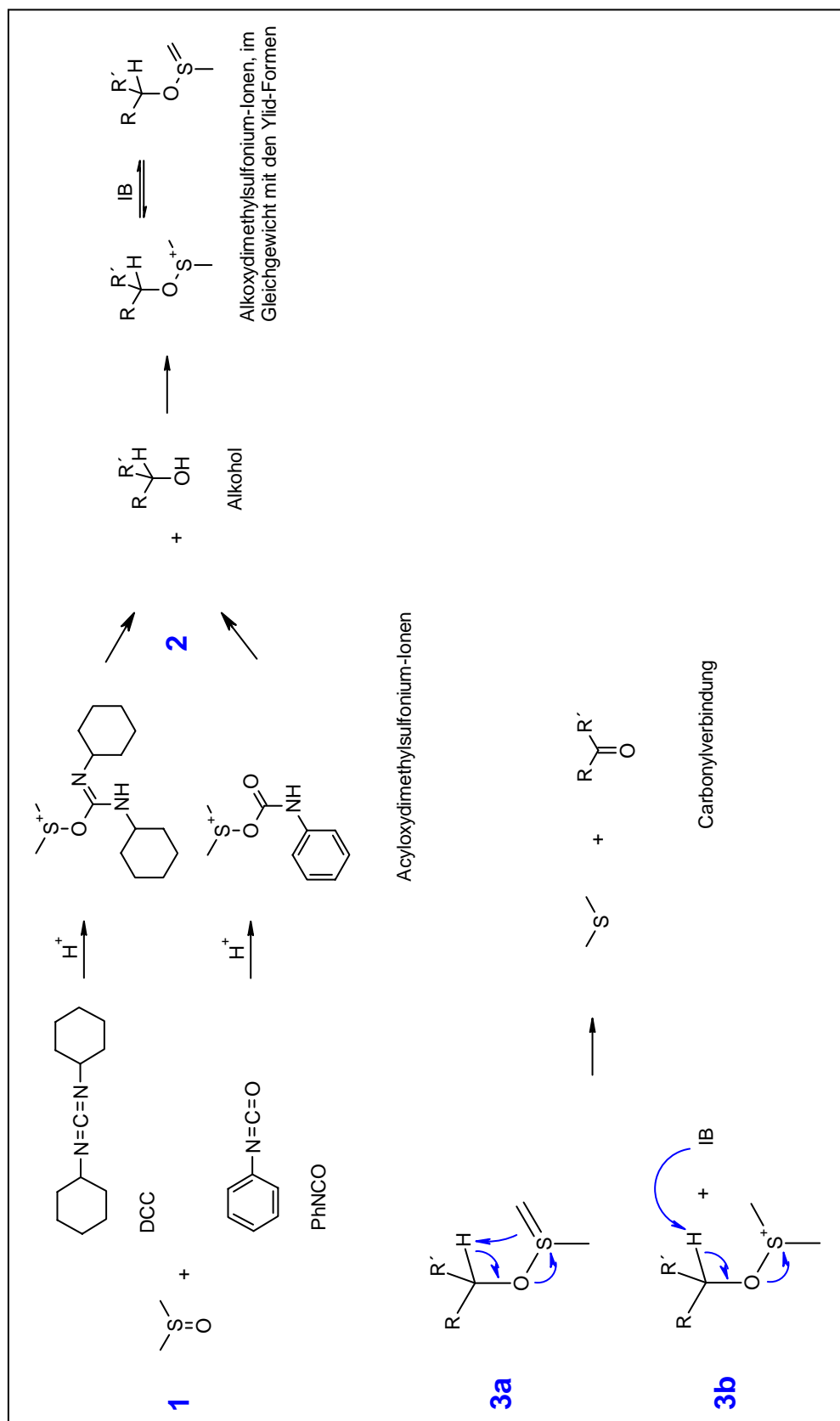
Die Umsetzungen wurden mit den getrockneten Reagenzien in durch Septen verschlossenen trockenen Schliff-Reagenzgläsern unter Anwendung der Spritzentechni-

nik vorgenommen. 0,7 mmol trockenes Methanol und 0,35 mmol des entsprechenden Additivs wurden in 25 mmol trockenem DMSO gelöst und unter äußerer Kühlung mit Wasser von RT sowie gelegentlichem Mischen 2 mmol 3-Methoxyphenylisocyanat zugetropft. Die Umsetzungen waren nach einer Stunde bereits beendet, was durch die Bestimmung des entstandenen Formaldehyds nach der vorgestellten Methode geprüft wurde. Dies war zu erwarten, da das Methanol durch die Reaktion mit dem Isocyanat zum 3-Methoxyphenylcarbammat bereits nach kurzer Zeit beseitigt ist. Nach 4 h wurde mit Methanol und Wasser verdünnt, mit  $\text{BnONH}_2\cdot\text{HCl}$  derivatisiert und mittels LC-MS analysiert.

In Vorversuchen wurde die Derivatisierungszeit von 2 h durch zeitabhängige Quantifizierung des  $\text{BnON}=\text{CH}_2$  festgelegt, weil nach dieser Zeit die Konzentration von  $\text{BnON}=\text{CH}_2$  in keinem der Ansätze mehr anstieg. Wurden darüber hinaus Messungen vorgenommen, so war eine langsame Abnahme des Gehaltes an  $\text{BnON}=\text{CH}_2$  festzustellen. Nach einem Tag Stehenlassen bei RT wurden in jedem Fall noch mehr als 70 % des 2-h-Wertes bestimmt. Insbesondere bei den sauren Reaktionsmischungen traten Verluste an Oxim auf, was allerdings nicht auf die Trimerisierungsreaktion zurückzuführen war (keine Detektion von 1,3,5-Tris-benzyloxy-1,3,5-triazinan).

Sämtliche Modellversuche wurden wiederholt, um die Ergebnisse zu verifizieren; die Zusammensetzung der Mischungen und die Ausbeuten an HCHO, bezogen auf das eingesetzte Methanol, finden sich in **Tab. 5.6.3**.

In allen Ansätzen bildete sich HCHO, selbst wenn die Systeme ausschließlich DMSO, Isocyanat und Methanol enthielten. Zur Absicherung der Befunde erfolgte die Überprüfung sämtlicher Reagentien auf Abwesenheit von HCHO, indem ebenso mit  $\text{BnONH}_2\cdot\text{HCl}$  derivatisiert und mittels LC-MS analysiert wurde. Allein das verwendete 3-Methoxyphenylisocyanat von p.A.-Qualität zeigte einen meßbaren Gehalt an HCHO ( $3\cdot 10^{-4}$  %). Das niedrigste Ergebnis (Ansatz 6 in **Tab. 5.6.3**) wurde damit um ca. 5 % verfälscht.



**Abb. 5.6.5 Pfitzner-Moffatt-Oxidation von Alkoholen mit DMSO / DCC /  $H^+$  bzw. DMSO / PhNCO /  $H^+$ ;**  
**Schritt 1 ist säurekatalysiert, die Fragmentierung in Schritt 3b und die Bildung der Ylid-**  
**Form des Alkoxydimethylsulfonium-Ionen sind basenkatalysiert.<sup>120, 121</sup>**

Die von der *Pfitzner-Moffatt*-Oxidation bekannte Abhängigkeit der Ausbeute an Oxidationsprodukt (HCHO) von der Säurestärke der zugesetzten Säuren wurde ebenfalls beobachtet. So entstand bei Zusatz von Py·TFA als schwächster der drei verwendeten Säuren die größte Menge an HCHO, gefolgt von MCA als stärkerer Säure. Die Ausbeute an HCHO entsprach hier 60 %, bezogen auf 100 % bei Verwendung der Py·TFA-haltigen Mischung. Der Einsatz der sehr starken Säure TFA ergab nur 12 % der HCHO-Ausbeute des Ansatzes mit Py·TFA.

Daß bei Abwesenheit sowohl saurer als auch basischer Zusätze HCHO gebildet wurde, deutet auf einen teilweisen Ablauf der Oxidation über das zwitterionische Intermediat aus DMSO und Isocyanat hin. Dieser Beitrag zur Ausbeute an HCHO in den Reaktionsansätzen mit Säure-Zusatz ist jedoch gering.

Der Zusatz von Pyridin führt zur Bildung von ca. 50 % weniger HCHO. Dies ist vermutlich auf die verringerte Bildung des zwitterionischen Intermediates infolge der abnehmenden Elektrophilie des Carbonyl-C-Atomes vom Isocyanat durch dessen Komplexierung mit dem Pyridin-Stickstoff zurückzuführen.

Die HCHO-Bildung sinkt mit steigender Temperatur stark ab, so daß bei Carbanilierung in DMSO mit einer Verringerung der Oxidation bei Temperaturzunahme zu rechnen ist.

**Tab. 5.6.3 Oxidation von Methanol in Modellversuchen. Die Ergebnisse sind gerundete Mittelwerte von je 3 Reaktionsansätzen.**

Additiv	Temperatur in [°C]	Anteil an oxidiertem Methanol in [%]
Py·TFA	20	0,50
Py·TFA	70	0,03
TFA	20	0,06
MCA	20	0,31
Pyridin	20	0,01
-	20	0,02

### 5.6.3 Zusammenfassung

Die Vermutung der Oxidation von Alkoholen in Systemen aus DMSO, Isocyanaten und Säuren bestätigte sich, wobei die Befunde einen der *Pfitzner-Moffatt*-Oxidation entsprechenden Reaktionsmechanismus belegen. Dies zeigte sich mit der gefunde-

nen Abhängigkeit der katalytischen Aktivität der eingesetzten Carbonsäuren unterschiedlicher Säurestärke.

Die spektroskopisch beobachtete Bildung zwitterionischer Addukte aus DMSO und Isocyanaten (Kap. 5.5) wurde durch die Untersuchungen bestätigt, weil es in den entsprechenden Systemen zur Bildung von HCHO kam, wenn auch nur in relativ geringen Mengen.

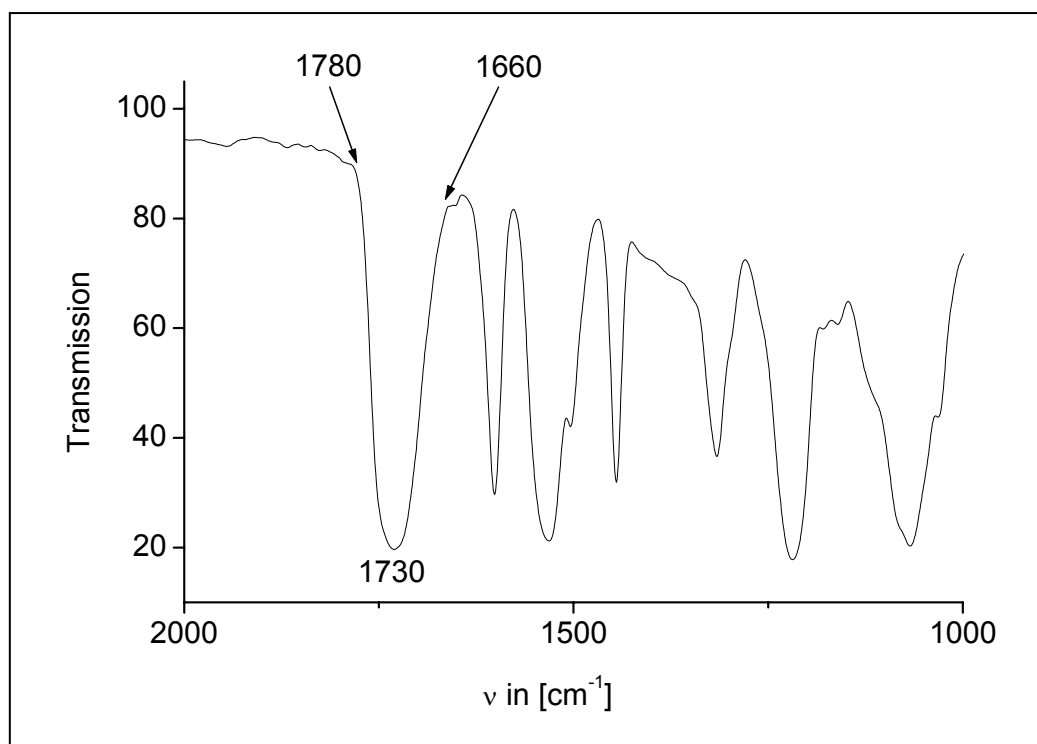
## 5.7 Identifizierung freier Carbonylgruppen an CTC

### 5.7.1 Markierungsversuche mit CCOA

Um direkte Belege für die Oxidation cellulosischer Hydroxylgruppen bei der Carbanilierung in DMSO zu erhalten wurde untersucht, ob eine quantitative Erfassung von Carbonylgruppen in CTC möglich ist.

Während die IR-Spektroskopie normalerweise eine geeignete Methode zum Nachweis oder zur Bestimmung von C=O-Gruppen darstellt, ist sie auf die Cellulose aus mehreren Gründen nicht anwendbar. Zum einen begründet sich dies mit den niedrigen Gehalten an C=O-Gruppen. So enthalten z.B. Baumwollinters nur wenige  $\mu\text{mol/g}$ , während es bei Chemiezellstoffen meist etwa 20 bis 30  $\mu\text{mol/g}$  sind.<sup>128</sup> Zum anderen sind C=O-Gruppen von Cellulose zumindest teilweise maskiert, und gleiches ist auch für Cellulosederivate zu erwarten. Da nur 0,0026 % in  $\text{H}_2\text{O}$  gelöster Glucose in der offenen Carbonylform vorliegen<sup>146</sup> ist bei Cellulose das praktisch ausschließliche Vorkommen halbacetalisierter reduzierender Endgruppen zu erwarten. 6-Aldehyd-AGE können ebenfalls halbacetalisiert oder hydratisiert sein, wie es bei einer entsprechenden Modellverbindung, dem Methyl-4-O-methyl- $\beta$ -D-glucosylhexodialdo-1,5-pyranosid, festgestellt wurde (100 % Hydratisierung).<sup>147</sup> Die Konfigurationen weiterer Modellverbindungen zeigen, daß 2,3-Diketo-AGE zu 100 % enolisiert bzw. einfach hydratisiert auftreten, während einfach oxidierte AGE teilweise hydratisiert sein können.<sup>147</sup>

Für Cellulosecarbanilate ist eine IR-spektroskopische Erfassung von Carbonylgruppen zumindest erschwert, denn die zu erwartenden Absorptionsbanden geringer Intensität liegen im Bereich der starken Absorption der Urethan-Carbonylgruppen (**Abb. 5.7.1**). Außerdem war für die Reaktion von Carbonyl-AGE mit PhNCO die zumindest teilweise Bildung carbanilierter Enole und Halbacetale aus Carbonyl-AGE zu erwarten.



**Abb. 5.7.1** Ausschnitt aus dem IR-Spektrum eines CTC. Die Carbonylbande der Urethan-Funktion überdeckt vollständig den Bereich von  $\nu(\text{C=O})$  der Aldehyd- und Ketogruppen (1715 bis 1740  $\text{cm}^{-1}$ ).

Für die Bestimmung des Carbonylgruppen-Gehaltes von Cellulose ist man somit auf Methoden angewiesen, welche eine quantitative chemische Umwandlung der Carbonylgruppen gestatten. Die C=O-Gruppen müssen dabei aus dem Gleichgewicht mit ihren maskierten Formen abgefangen werden.

Mit der Oximierung existiert eine bewährte Methode, die die genannten Voraussetzungen erfüllt und daher eine quantitative Derivatisierung gestattet.<sup>148</sup>

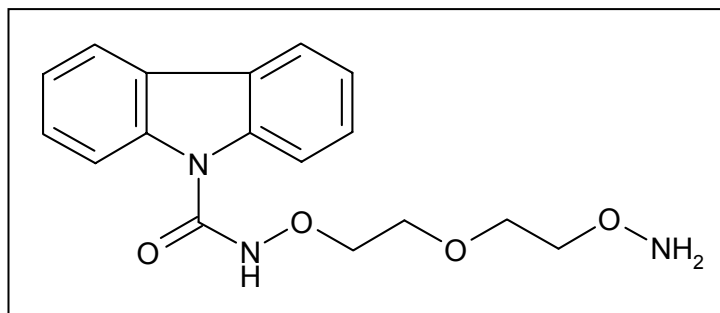
Eine darauf aufbauende Methode geht von der Oximierung der Cellulose mit einem O-substituierten Hydroxylamin aus, wobei sich der Substituent aus einer polaren Spacergruppe und einem aromatischen Rest als Fluorophor zusammensetzt, was die Bestimmung von C=O-Gruppen in Abhängigkeit vom Molekulargewicht gestattet.<sup>149,</sup>

<sup>150</sup> Dieses Reagens, das *N*9-(7-Amino-1,4,7-trioxaheptyl)-9*H*-9-carbazol-carboxamid (CCOA, **Abb. 5.7.2**),<sup>151</sup> wurde im Rahmen dieser Arbeit synthetisiert und für Derivatisierungsversuche mit CTC eingesetzt.

Zur Derivatisierung wurden 100 mg CTC in 5 ml THF gelöst und mit 2 mg CCOA·HCl sowie 0,1 ml Triethylamin (TEA) als Säurefänger über 1 d bei RT im Dunkeln umgesetzt. Die Ansätze wurden anschließend nach der Methode von *Evans et al.* aufgearbeitet, lyophilisiert und noch 1 x auf dieselbe Weise nachgereinigt.<sup>19</sup>

Nach zwei Aufarbeitungszyklen wurden praktisch konstante Werte für die Fluores-

zenz erhalten, was durch 5-maliges Lösen, Fällern und jeweils anschließende Fluoreszenzmessung einer derivatisierten CTC-Probe ermittelt wurde.



**Abb. 5.7.2 CCOA.**

Die Menge an eingesetztem CCOA entsprach einem C=O-Gehalt von  $175 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$  Cellulose und die untersuchten CTC wurden aus der Celluloseprobe ES-2 präpariert, deren C=O-Gehalt zu  $30,3 \mu\text{mol/g}$  bestimmt worden war.

Die Derivatisierung von oxidierten Modellschubstanzen mit  $\text{BnONH}_2$  war bereits nach wenigen Minuten beendet (Kap. 5.9), weshalb davon auszugehen war, daß der Umsetzungszeitraum von CCOA mit Carbanilaten mit 2 d für eine fluoreszenzspektroskopische Bestimmung ausreichend bemessen ist.

Die Oximierung von Cellulose wird über 12 h bei RT durchgeführt, v.a. da die quantitative Umsetzung der reduzierenden Endgruppen aufgrund des geringen Anteiles Aldehydform nur langsam vonstatten geht.

Die Analyse der aufgearbeiteten CTC-Proben erfolgte durch zwei unterschiedliche Verfahren. Es wurden Verdünnungsreihen erstellt und mittels Fluoreszenzspektrometer analysiert, außerdem erfolgte die Untersuchung einiger Proben mittels SEC in DMAc-LiCl und multipler Detektion.

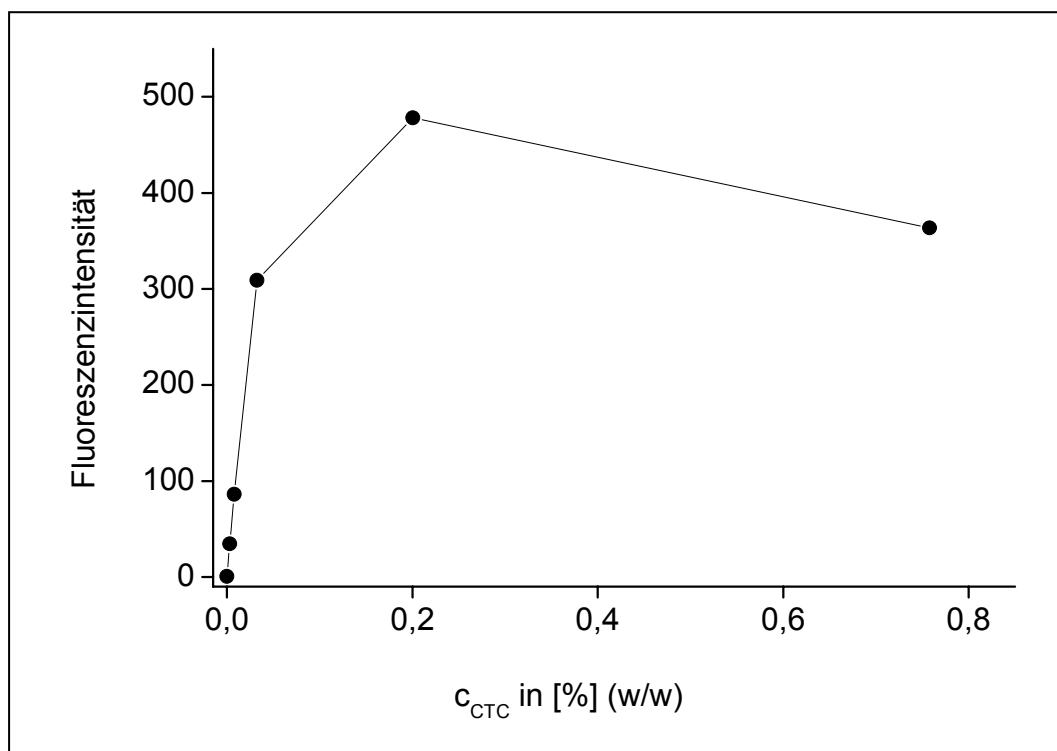
Die Kalibrierung des Fluoreszenzspektrometers erfolgte durch Messung einer Verdünnungsreihe von CCOA in THF, die des Fluoreszenzdetektors des SEC-Systems mit CCOA-derivatisierten Cellulose-Proben von bekanntem C=O-Gehalt.<sup>150</sup>

Bei der Analyse mittels Fluoreszenzspektrometer ist die Messung von Verdünnungsreihen notwendig, um Effekte der Reabsorption des Fluoreszenzlichtes durch Carbanilat- und Carbazolgruppen zu eliminieren. Es wird ein typischer Kurvenverlauf mit einem linearen Anteil bei niedriger Polymerkonzentration erhalten. Diese linearen Abschnitte wurden ausgewertet (**Abb. 5.7.3**).

CTC besitzen mit den *N*-Phenylcarbamate-Gruppen schwach fluoreszierende Gruppen, deren Fluoreszenzintensität jedoch aufgrund der großen Zahl dieser Gruppen nicht unbedeutend ist. Ein zusätzliches Problem war die Beobachtung eines starken Fluoreszenzanstieges im Ergebnis von Blindansätzen, d.h. beim einfachen Rühren von CTC-Lösungen in THF-TEA. Bei der Derivatisierung mit CCOA war nach einiger



Zeit ebenso eine starke Zunahme der Fluoreszenz festzustellen. Diese unspezifische, d.h. nicht auf Markierung mit CCOA-Gruppen zurückzuführende Fluoreszenz entwickelte sich zu Beginn nur langsam, nach 2 bis 3 d jedoch stärker. Daraufhin durchgeführte Derivatisierungen unter Schutzgas und bei vollkommenem Lichtausschluß führten zu keinem anderen Ergebnis. Die Umsetzung mit CCOA über einen Zeitraum von nur 1 d war somit ein Kompromiß, um zumindest eine Abschätzung von C=O-Gehalten zu ermöglichen.



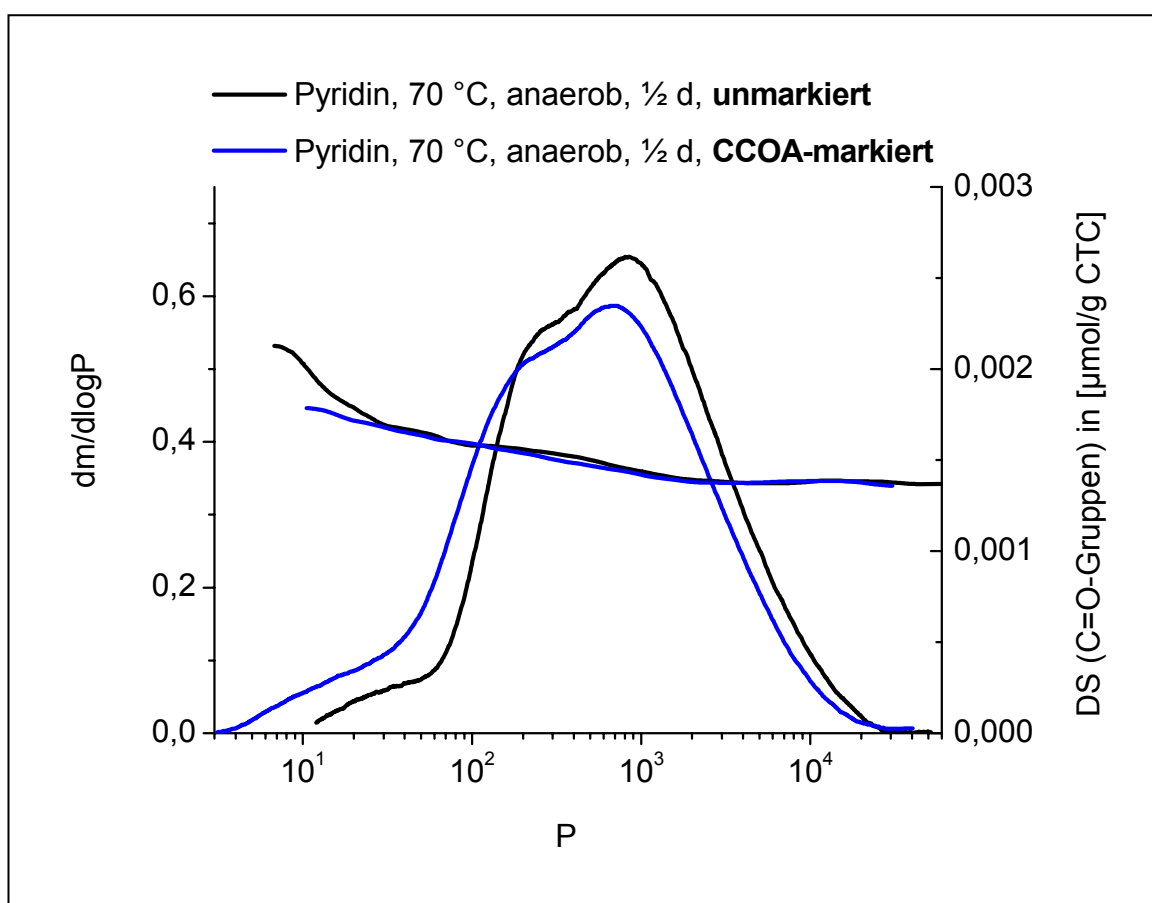
**Abb. 5.7.3 Fluoreszenz verschieden konzentrierter CTC-Lösungen in THF. Die Messungen erfolgten mittels Fluoreszenzspektrometer.**

Es wurden Fluorophore gebildet, welche entweder niedermolekular sind und mit dem angewandten Verfahren zur Aufarbeitung und Reinigung der Carbanilate nicht entfernt werden konnten, oder aber kovalent in der Polymerstruktur gebunden sind. Es wurde versucht, die Bildung dieser Fluorophore zu quantifizieren, indem in definierten Zeitabständen Anteile der Reaktionsmischungen abgenommen und gefällt wurden, doch war die Bildungsrate nicht reproduzierbar.

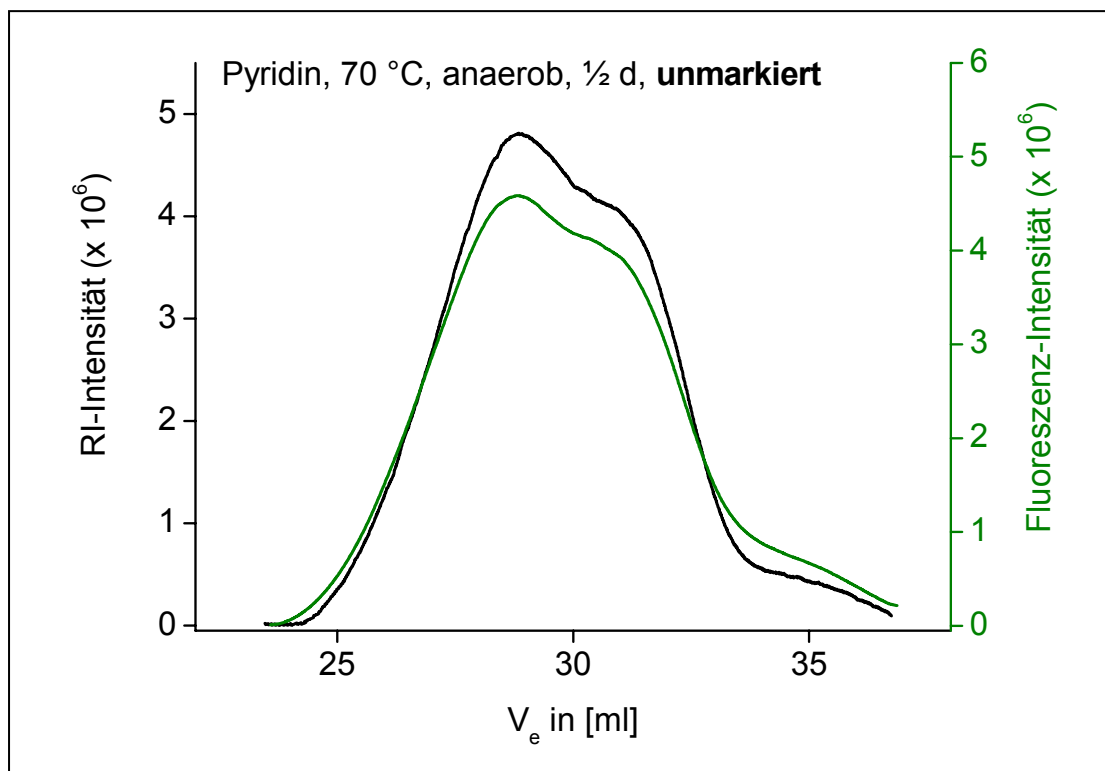
Bei der Fluorimeter-Analyse CCOA-derivatisierter Carbanilate zeigte sich, daß die Differenzen der Fluoreszenzintensität derivatisierter und underivatisierter Carbanilate mit Blick auf den C=O-Gehalt der Ausgangs-Cellulose unerwartet gering ausfielen bzw. im Bereich des Meßfehlers lagen. Die Analyse dieser Proben mittels SEC in DMAc-LiCl zeigte, daß die Fluoreszenzintensitäten anaerob in Pyridin oder DMSO

synthetisierter CTC annähernd identisch mit den jeweiligen CCOA-derivatisierten Proben waren (Beispiel in **Abb. 5.7.4**). Die Signalformen von RI- und Fluoreszenzdetektion sind für die einzelnen Proben ungefähr deckungsgleich, was zeigt, daß die gemessene geringe Fluoreszenz von den Carbanilat-Resten herrührt (**Abb. 5.7.5** und **5.7.6**).

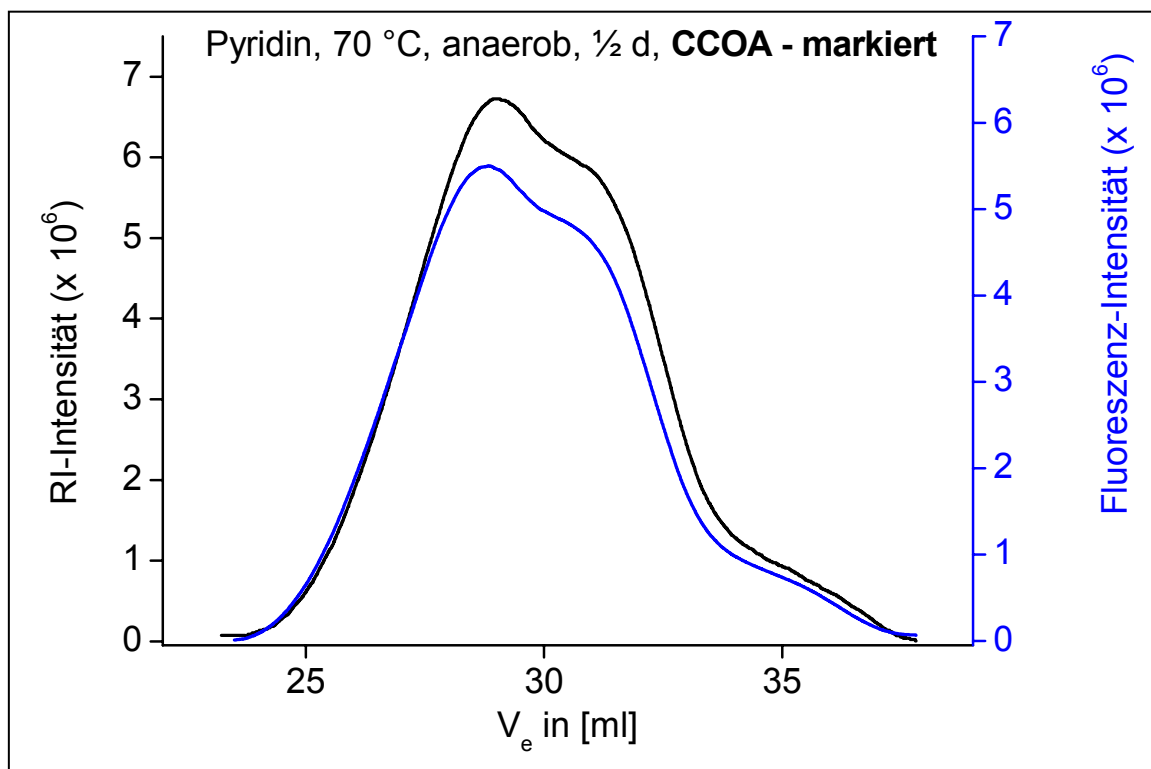
Die Messungen können nur so interpretiert werden, daß die C=O-Gruppen bei Herstellung in beiden Lösungsmitteln praktisch vollständig maskiert wurden. Eine zu geringe Reaktionszeit mit dem Marker war dagegen ausgeschlossen, da in DMSO unter Zusatz von Py·TFA bzw. Py·TFA und NMI synthetisierte CTC nach CCOA-Markierung starke Fluoreszenz zeigten. Die Analyse mittels SEC und Fluoreszenzdetektion zeigte weiterhin, daß die unspezifisch gebildeten Fluorophore niedermolekular sind.



**Abb. 5.7.4** Mittels SEC in DMAc-LiCl ermittelte relative MWD aus ES-2 in Pyridin präparierter CTC sowie die in DS an Carbonylgruppen umgerechneten Fluoreszenzintensitäten.



**Abb. 5.7.5** Mittels SEC in DMAc-LiCl und RI- sowie Fluoreszenzdetektion erhaltene Elugramme eines aus ES-2 in Pyridin synthetisierten unmarkierten CTC.



**Abb. 5.7.6** Mittels SEC in DMAc-LiCl und RI- sowie Fluoreszenzdetektion erhaltene Elugramme eines aus ES-2 in Pyridin synthetisierten und CCOA-markierten CTC.

Die von der Probe ES-2 unter Zusatz von Py·TFA bzw. Py·TFA und NMI in DMSO synthetisierten Carbanilate (Kap. 5.4) wiesen mit etwa 50 bis 60  $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$  Cellulose größere und deutlich meßbare Gehalte an freien Carbonylgruppen auf, wobei diese Werte wie immer um die Fluoreszenzintensität der unmarkierten CTC korrigiert wurden. Das Resultat belegt, daß eine verstärkte Oxidation durch die Zugabe von Py·TFA eingetreten war. Aufgrund des unbekannten Anteiles der maskierten Carbonylgruppen an der Gesamtcarbonylmenge ist allerdings keine Angabe der letzteren Größe möglich.

Endioldicarbanilatgruppen, deren Entstehung bei der Carbanilierung von Carbonyl-AGE im Modellversuch bestätigt wurde (Kap. 5.7.3), sind unter den Bedingungen der Carbanilierung offensichtlich stabil, denn andernfalls wäre bei der Carbanilierung in Pyridin eine schnellere Depolymerisation zu erwarten. Es wird aber vermutet, daß die langsame Depolymerisation, welche erst bei längeren Reaktionszeiten merklich wird, an diesen Endioldicarbanilatgruppen stattfindet.

Bei der Behandlung von CTC mit CCOA trat keine Reaktion ein, die zur Markierung führt, allerdings kam es zu merklicher Depolymerisation. Dies ist besonders am  $M_n$  zu erkennen, während das  $M_w$  weniger drastisch verringert wurde (**Tab. 5.7.1**). Der Befund ist plausibel, da bekannt ist, daß die Carbonylgruppengehalte von Cellulose mit abnehmender Molmasse zunehmen. Die Depolymerisation wird sicherlich durch TEA katalysiert.

Während es normalerweise durch die Reinigungsoperationen eher zu Verlusten niedermolekularer Anteile kommt (Anstieg von  $M_n$ ), wird hier der umgekehrte Fall beobachtet. Das heißt, daß eine stärkere Depolymerisation dieser Anteile und deren Abtrennung im Fällungsmedium stattgefunden hatten als es die Werte in **Tab. 5.7.1** widerspiegeln.

**Tab. 5.7.1 Depolymerisation durch 1-tägige Inkubation mit CCOA eines aus ES-2 in Pyridin hergestellten Carbanilates.**

	$P_w$	$P_n$
nicht inkubiert	1.600	270
inkubiert	1.280	124
$\Delta P$ in %	-20,2	-54

Das Verhältnis der oxidierten Positionen in den AGE ist unbekannt, doch ist es zumindest bei der Präparation in DMSO-Py·TFA zur Oxidation in 6-Position gekommen, denn die Carbanilat-Moleküle weisen in Lösung deutlich verringerte Knäuelgrößen auf (Kap. 5.8). Wie erwartet kommt es somit durch die Bildung von Halbacetalen und

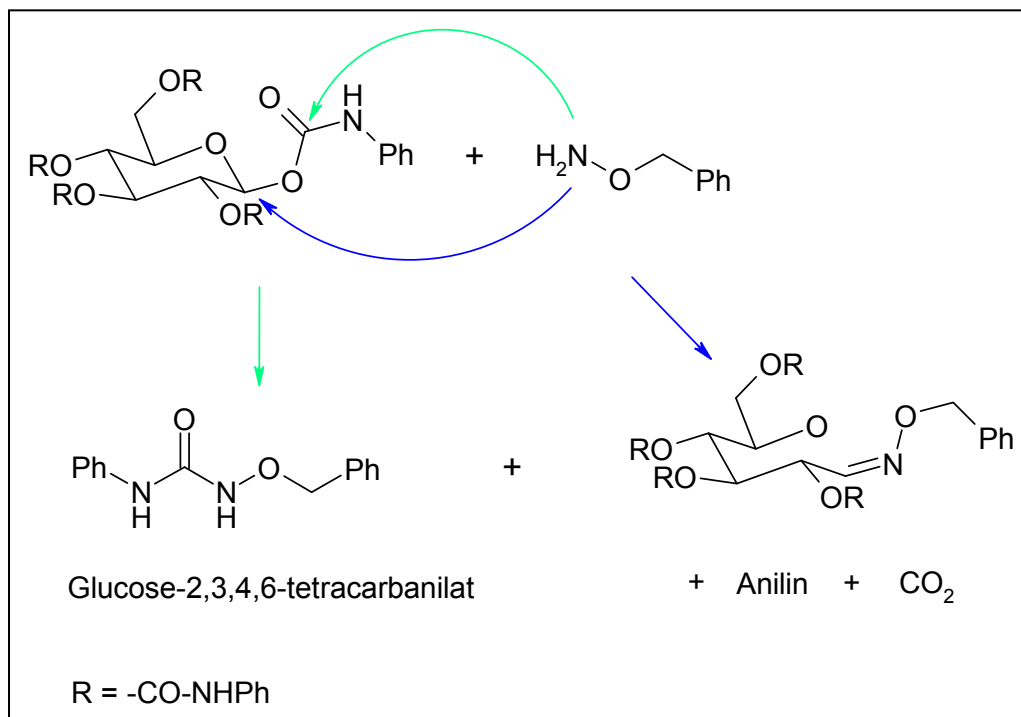
deren Carbanilierung zumindest zu einer Verringerung der Zahl freier Carbonylgruppen.

### 5.7.2 Umsetzungen von Glucosepentacarbanilat mit O-Benzylhydroxylamin

Glucosepentacarbanilat (Gemisch von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Derivat) wurde mit  $\text{BnONH}_2$  (anstelle von CCOA) im 2,8-fachen molaren Überschuß in THF (5 h, 65 °C) umgesetzt und das Reaktionsgemisch anschließend mittels LC-MS analysiert.

Eine Abspaltung von *N*-Phenylcarbamat-Gruppen war nicht nachweisbar, ebenso trat keine Bindung des Markers auf (**Abb. 5.7.7**). Erst nach 12-stündiger Umsetzung bei 80 °C war eine Abspaltung von *N*-Phenylcarbamat-Gruppen durch nucleophilen Angriff an Carbonylgruppen der Urethan-Funktionen zu beobachten, allerdings nur im Bereich der Nachweisgrenze (SIM).

Folglich ist auch die am wenigsten stabile Urethanfunktion am anomeren C-Atom des Glucosepentacarbanilates unter den Bedingungen der Derivatisierung von CTC mit CCOA vollkommen beständig, weshalb eine Reaktion von CCOA mit carbanilierten Halbacetalgruppen der Cellulose unter den angewandten milden Bedingungen auszuschließen ist.



**Abb. 5.7.7** Mögliche Produkte der Umsetzung von Glucosepentacarbanilat mit  $\text{BnONH}_2$ . Der nucleophile Angriff an Carbonylgruppen der Carbamat-Funktionen ist beispielhaft für die 1-Position gezeigt.

### 5.7.3 Untersuchungen zur Bildung von Endioldicarbanilaten

Die Enolisierungstendenz von Keto-AGE ist recht hoch; so beobachtete *Theander* die Bildung von Methyl- $\beta$ -D-ribo-hex-3-ulopyranosid **21** bei Abbaupversuchen mit Methyl- $\beta$ -D-arabino-hex-2-ulopyranosid **22** in sauren, basischen und neutralen Milieus.<sup>152</sup> Die Umwandlung von **22** in **21** wurde bereits bei der Lagerung der wäßrigen Lösung von **22** bei 4 °C in Gegenwart eines schwach basischen Ionenaustauschers gefunden. Ferner war auch die - allerdings in weit geringerem Umfang ablaufende - Umwandlung von **21** in **22** zu beobachten. Diese gegenseitige Umwandlung von **22** und **21** verläuft über das Endiol **23** (Abb. 5.7.8).<sup>152</sup> Diese Befunde zeigten, daß die 3-Keto-Verbindung **21** stabiler als die 2-Keto-Verbindung **22** ist, weshalb in Cellulose vor allem 3-Keto-AGE zu erwarten sind, was von *Lindberg* und *Theander* nachfolgend bestätigt wurde.<sup>153</sup>

Eine Vielzahl von Isomerisierungen von (nichtoxidierten) Monosacchariden nach dem *Lobry-de-Bruyn-van-Ekenstein-Mechanismus* ist bekannt, wobei Endiol-Zwischenstufen durchlaufen werden. Für diese Reaktionen ist bereits die Katalyse durch schwache Basen wie etwa Pyridin ausreichend.<sup>109, 154</sup>

Somit ist es wahrscheinlich, daß bei der Carbanilierung in geringem Umfang im Gleichgewicht mit (carbanilierten) Carbonyl-AGE vorliegende (carbanilierte) Endiol-AGE durch PhNCO abgefangen werden, wobei die entsprechenden Endioldicarbanilat-AGE gebildet werden. Aufgrund der Elektrophilie des PhNCO ist ein konzertierter Ablauf von Enolisierung und Carbanilierung wahrscheinlich (Abb. 5.7.9).

Die Enolisierung wird durch basische Reagenzien wie Pyridin katalysiert, doch sprechen die Ergebnisse der Markierung in DMSO präparierter CTC mit CCOA hier ebenso für die Bildung von Endioldicarbanilat-AGE. Sicherlich ist die Bildungsgeschwindigkeit in DMSO nur geringer als in Pyridin.

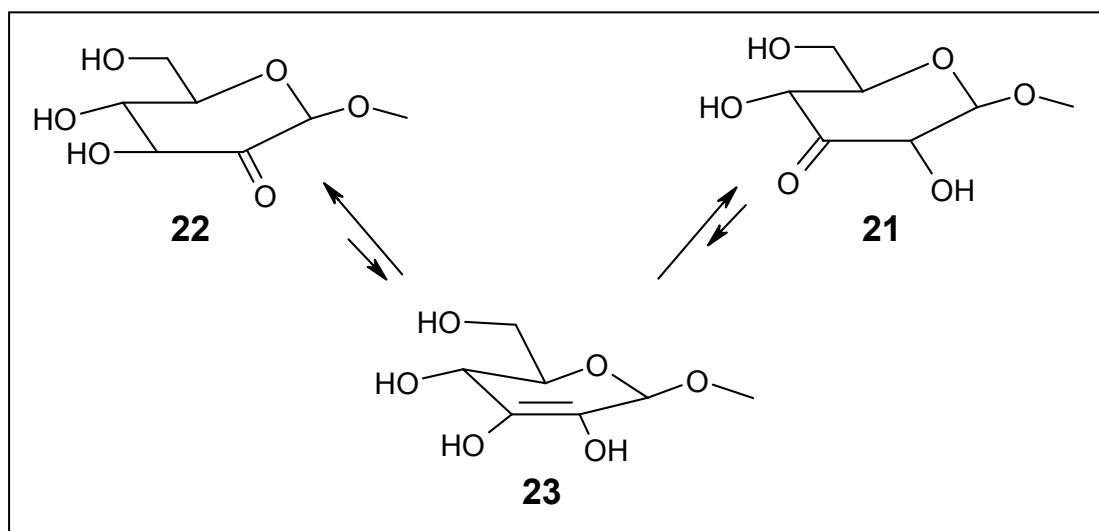
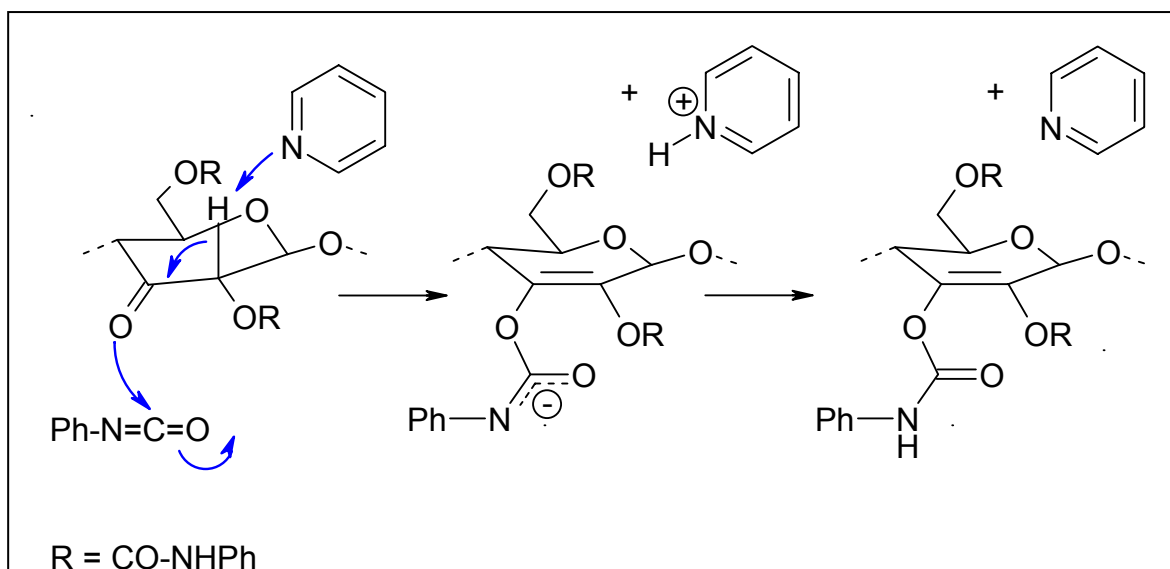


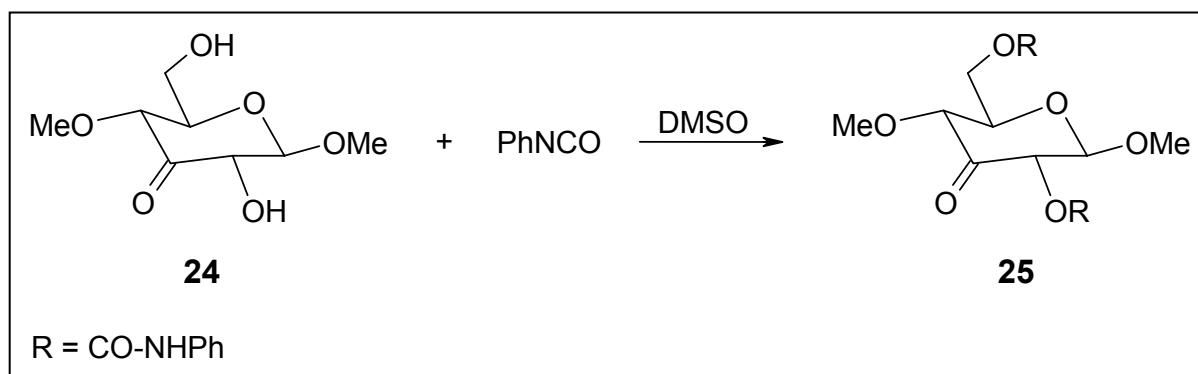
Abb. 5.7.8 Die Isomerisierung von **21** und **22** verläuft über das Endiol **23**.<sup>152</sup>



**Abb. 5.7.9** Enolisierung und Carbanilierung einer carbanilierten 3-Keto-AGE in Cellulose bei Umsetzung in Pyridin. Dargestellt ist der postulierte konzertierte Ablauf beider Teilreaktionen.

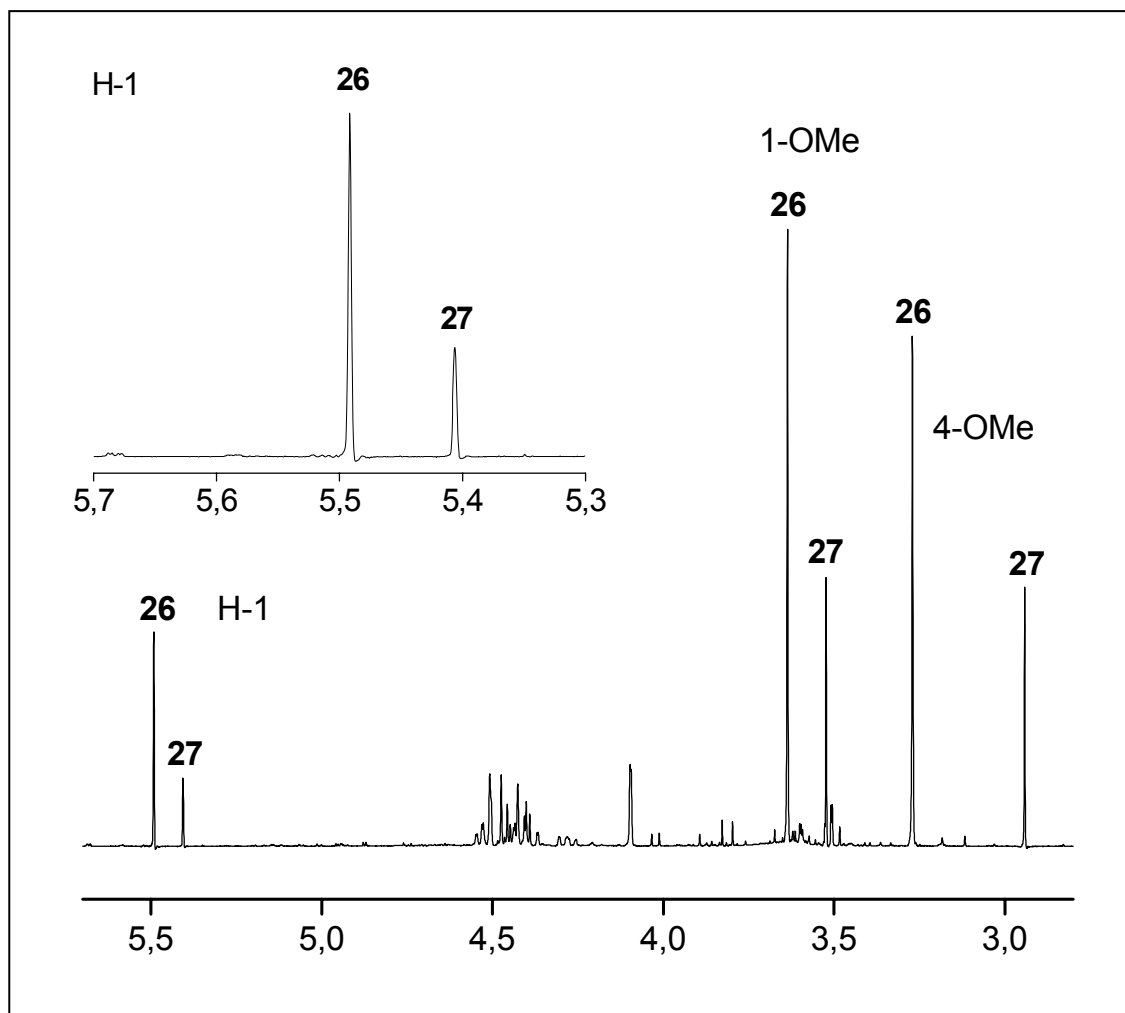
Umsetzungen des Ketozuckers Methyl-4-O-methyl- $\beta$ -D-*ribo*-hex-3-ulopyranosid **24** mit PhNCO ergaben, daß bereits unter milden Bedingungen Endioldicarbanilate gebildet werden. **24** gilt als geeignete Modellverbindung für 3-Keto-AGE der Cellulose, weil durch Schützen der 1- und 4-Positionen keine zusätzlichen H-Brücken auftreten können.<sup>147</sup>

Die Umsetzungen mit PhNCO erfolgten in DMSO bei RT über 12 h und in Pyridin bei 4 °C über 14 d, wobei sich in DMSO ausschließlich Methyl-2,6-dicarbanilyl-4-O-methyl- $\beta$ -D-*ribo*-hexo-3-ulopyranosid **25** bildete (**Abb. 5.7.10**), während in Pyridin mehrere Produkte entstanden. Die ausschließliche Bildung von **25** in DMSO ist auf die schnelle Trimerisierung von PhNCO zurückzuführen, weshalb mit **25** im Gleichgewicht stehendes Endiol aufgrund des nach kurzer Zeit fehlenden PhNCO nicht mehr zu Endiolderivaten reagieren konnte.



**Abb. 5.7.10** Bildung des Methyl-2,6-dicarbanilyl-4-O-methyl- $\beta$ -D-*ribo*-hex-3-ulopyranosides **25** durch Carbanilierung von **24** in DMSO.

Der Reaktionsansatz in Pyridin enthielt nach 14 d bei 4 °C noch immer **25** sowie überschüssiges PhNCO. Beim anschließenden Abtreiben der Lösungsmittels (Pyridin, CDCl<sub>3</sub>) erfolgte jedoch die quantitative Umwandlung zu 2 Endiolderivaten (Argonstrom, 6 h, RT, **Abb. 5.7.11**).



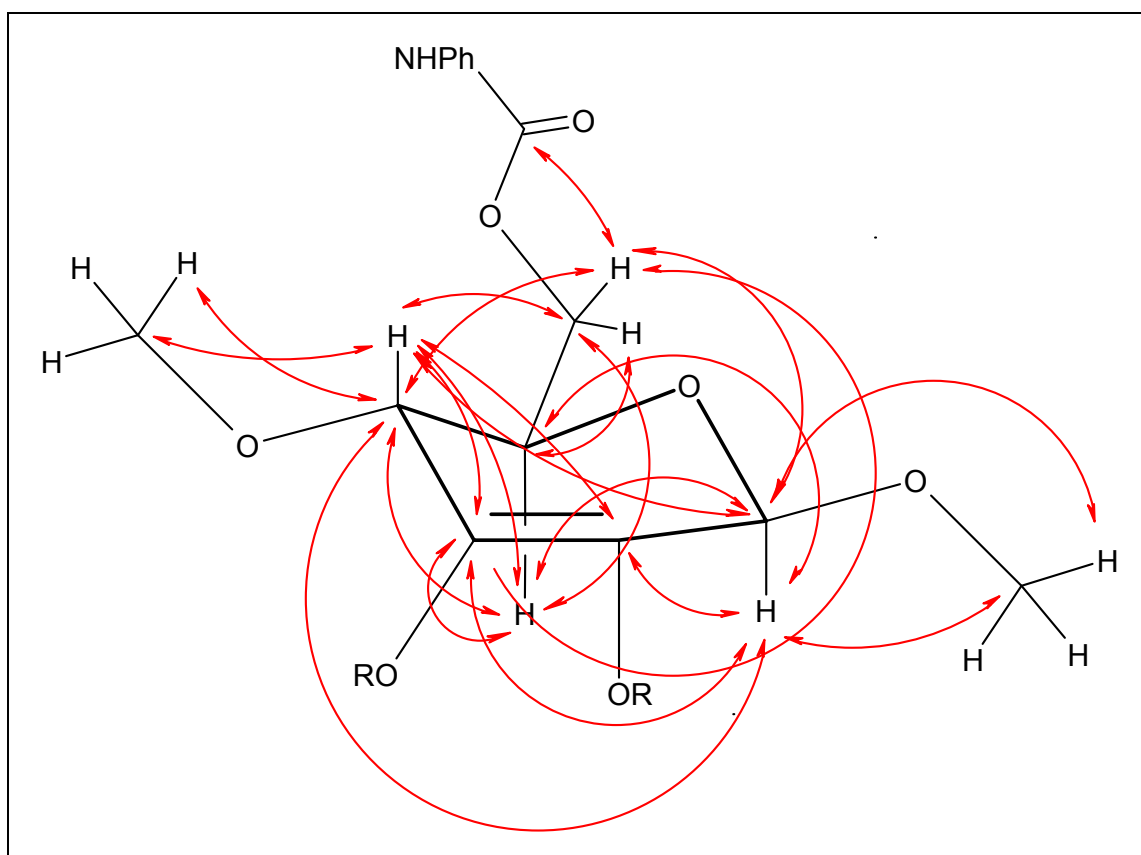
**Abb. 5.7.11** Ausschnitt aus dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des in Pyridin durch Umwandlung von **24** mit PhNCO erhaltenen Reaktionsgemisches. Die Messung erfolgte nach dem Eindampfen bei RT und Wiederauflösen in CDCl<sub>3</sub>.

Dabei bildete sich zusätzlich zu der vor dem Abdampfen detektierten Endiolverbindung **26** eine weitere (**27**). Bei **26** handelt es sich um das Methyl-4-O-methyl-2,3,6-tri-O-(*N*-phenylcarbamoyl)-β-D-*erythro*-hex-2-enopyranosid, also jenes Produkt, welches direkt aus **24** durch Enolisierung und Carbanilierung (ohne Epimerisierung) entsteht. **27** ist das 4-Epimere von **26** (**27** = Methyl-4-O-methyl-2,3,6-tri-O-(*N*-phenylcarbamoyl)-β-D-*threo*-hex-2-enopyranosid), denn möglicherweise entstandenes 2-Epimeres von **25** (das Methyl-4-O-methyl-2,3,6-tri-O-(*N*-phenylcarbamoyl)-β-D-

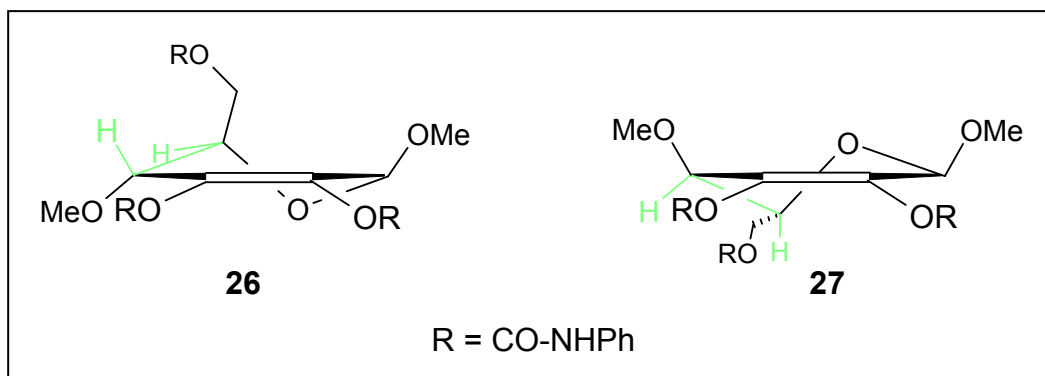


*arabino*-hex-3-ulopyranosid) reagiert durch 2,3-Enolisierung ebenfalls zu **26**. Die Konstitution von **26** und **27** wurde mittels NMR-Methoden an dem erhaltenen Gemisch ermittelt (**Abb. 5.7.12**, **Tab. 8.9**). Die chemischen Verschiebungen der Protonen beider Produkte unterscheiden sich dementsprechend an H-4 und H-5 am stärksten (um 0,59 bzw. 0,47 ppm), während die Werte für  $\delta(\text{H-1})$  nur um 0,08 ppm differieren. Die Kopplungskonstanten  $^3J_{4,5}$  sind bei beiden Produkten mit ca. 1 Hz auffallend niedrig und bei der Konfigurationsanalyse mit Hilfe der Karplus-Beziehung zeigte sich, daß die Diederwinkel (H-4)-C-C-(H-5) bei **26** und **27** ca.  $60^\circ$  sind, was nur für die in **Abb. 5.7.13** gezeigten Konformationen gegeben ist.

Weiterhin wurden die beiden Produkte chromatographisch getrennt, doch konnten sie nicht kristallisiert werden, vor allem weil sie in Lösung (in  $\text{CDCl}_3$ ) bei RT nicht stabil waren. Nach wenigen Tagen hatten sie sich zu bisher nicht identifizierten Produkten zersetzt. Carbanilierte Endiol-AGE in CTC sind offensichtlich stabiler, denn unter den deutlich drastischeren Synthesebedingungen ( $70^\circ\text{C}$ , mehrere Stunden bis zu 2d) tritt nur allmähliche Depolymerisation auf. Daß diese an Carbonyl- bzw. carbanilierten Endiol-AGE stattfindet, zeigte sich bereits an der Wirkung einer der Carbanilierung vorgeschalteten  $\text{NaBH}_4$ -Reduktion (Kap. 5.4).



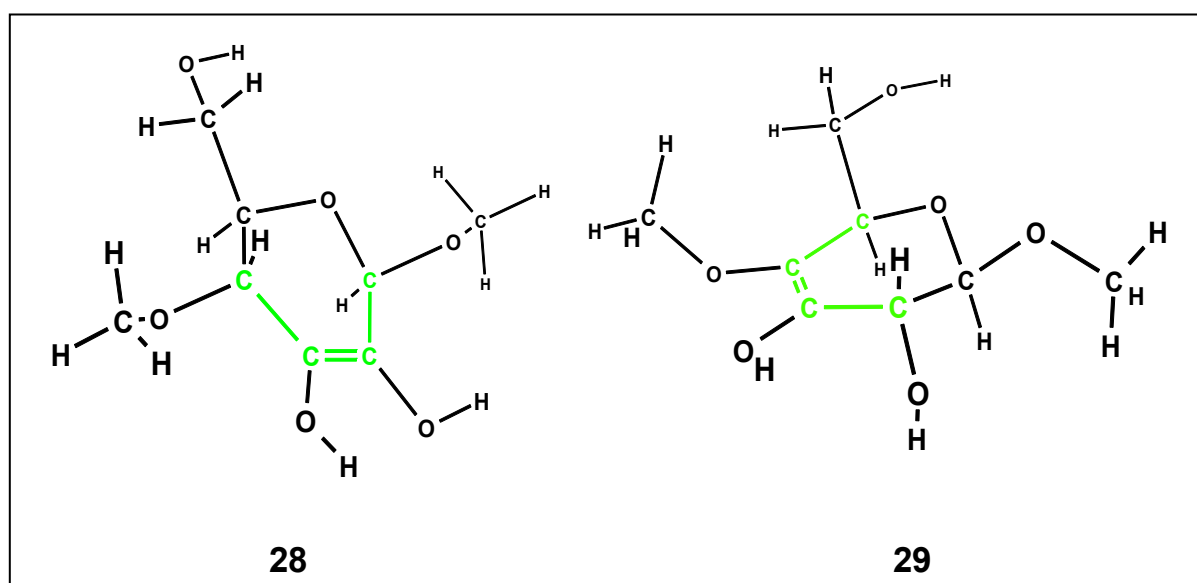
**Abb. 5.7.12** Für **26** und **27** mittels COSY und HMBC ermittelte skalare Kopplungen am Beispiel von **26**.



**Abb. 5.7.13 Konformationen von 26 und 27.**  $^3J_{4,5}$  betragen bei beiden Verbindungen jeweils ca. 1 Hz.

Abgesehen von geringen Mengen an Verunreinigungen waren die Verbindungen **26** und **27** die einzigen Produkte nach Abdampfen des Lösungsmittels, wobei beide jeweils 2,3-Endiolderivate sind. Bei der Umsetzung von **24** mit PhNCO in Pyridin bildeten sich also keine entsprechenden 3,4-Endiolderivate, was auf eine größere Stabilität des Methyl-4-O-methyl- $\beta$ -D-*erythro*-2-enopyranosides (**28**) im Vergleich zum Methyl-4-O-methyl- $\beta$ -D-*erythro*-3-enopyranosid (**29**) schließen lässt. Dieser Umstand wurde durch Geometrieoptimierung von **28** und **29** bestätigt (B3LYP / Basissatz 6-31G\*), wobei der ermittelte Energieunterschied rund  $23,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  beträgt. Mit dem Boltzmannschen e-Satz (Gleichung 5.7.1) berechnet sich daraus ein Verhältnis von **28** : **29** im Gleichgewichtsgemisch von 14.940 : 1. Diese Ergebnisse gelten streng nur für die Gasphase.

$$\frac{N_1}{N_2} = e^{\frac{\Delta E}{RT}} \quad (5.7.1)$$



**Abb. 5.7.14 Geometrieoptimierte Strukturen von 28 und 29.** Die nahezu planaren Teile der Ringe wurden farbig unterlegt.

## Zusammenfassung

Eine Bestimmung von Gesamtgehalten an Carbonylgruppen in Cellulosecarbanilaten ist mit dem beschriebenen Verfahren der Markierung mit dem nucleophilen Marker CCOA nicht möglich. Dies begründet sich damit, daß der weitaus größte Teil der Carbonylgruppen nicht frei, sondern in Form von Derivaten vorliegt. Als Gesamtgehalte an Carbonylgruppen werden dabei die Gehalte der frei als Aldehyd- und Keto- gruppen sowie als Endiol- und Halbacetalderivate vorliegenden „maskierten“ Carbonylgruppen verstanden.

Weiterhin war festzustellen, daß es bei der Derivatisierung mit dem Fluoreszenzmarker über längere Zeiträume zur Bildung von niedermolekularen Fluorophoren kommt. Diese entstanden auch in Abwesenheit des Markers bei gleichzeitiger anaerober Arbeitsweise unter Lichtausschluß.

Prinzipiell ist somit nur eine Abschätzung des Gehaltes freier Carbonylgruppen möglich, wenn die Umsetzung mit dem Fluoreszenzmarker über einen geeigneten Zeitraum durchgeführt wird, wodurch die Entstehung zusätzlicher fluoreszierender Gruppen vernachlässigbar wird. Die Gehalte an freien Carbonylgruppen waren bei den in reinem Pyridin und DMSO präparierten Carbanilaten ca. null; bei einem DMSO unter Zusatz von Py·TFA dargestelltem Carbanilat lagen sie bei 50 bis 60  $\mu\text{mol} / \text{g}$  Cellulose.

## 5.8 Abhängigkeit der Trägheitsradien vom Molekulargewicht der CTC

### 5.8.1 Molekülkontraktionen und Langkettenverzweigungen in DMSO-Medien präparierter CTC

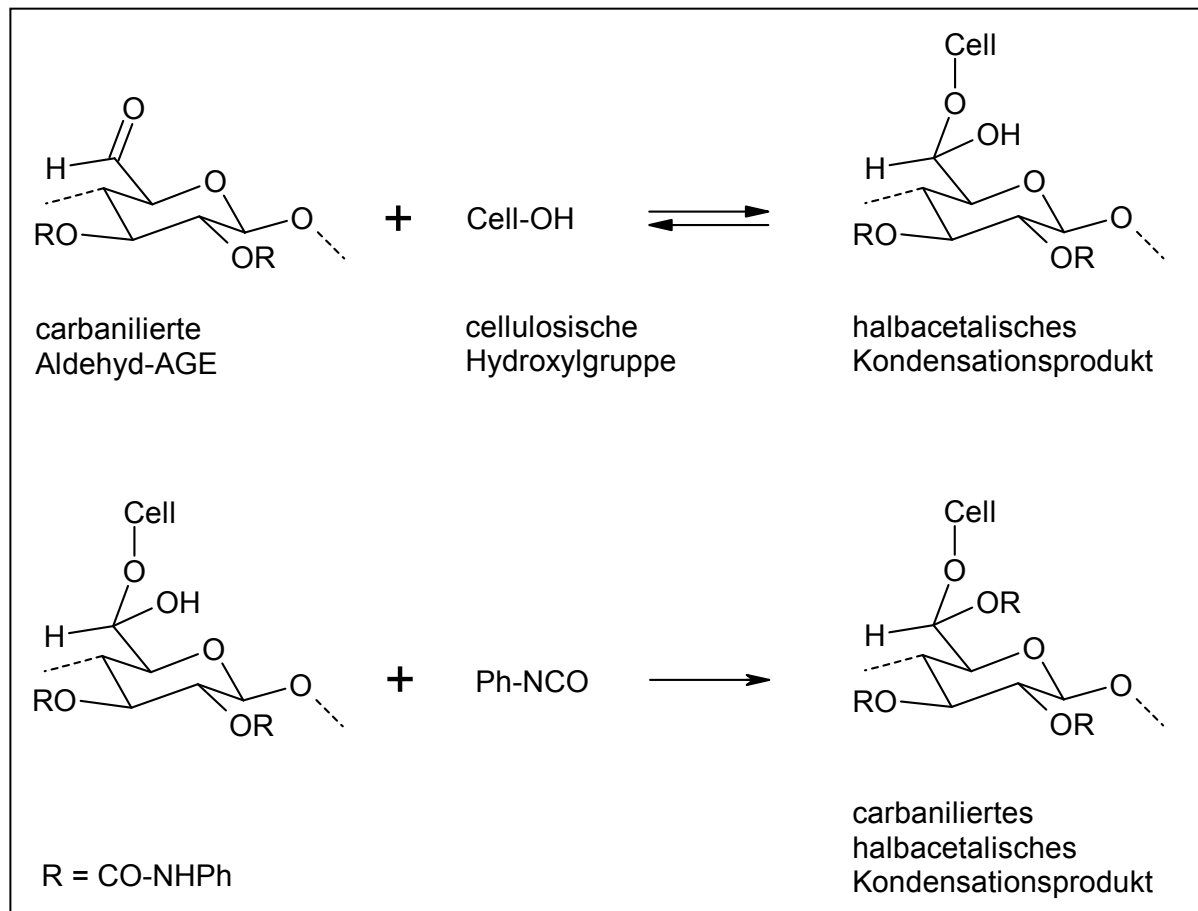
Die Ergebnisse der Kap. 5.4 bis 5.7 zeigen, daß die Oxidation von Hydroxylgruppen in unterschiedlichem Ausmaß zur Nebenreaktion der Carbanilierung in DMSO werden kann. Sie ist an den C-Atomen 2, 3 und 6, an den C-1 der reduzierenden sowie den C-4 der nicht-reduzierenden Enden möglich, so daß Keto-, Aldehyd- und Lacton-Gruppen entstehen können.

Eine wahrscheinliche Folgereaktion der Oxidation an C-6 ist dabei die Bildung von intra- und intermolekularen Halbacetal-Bindungen durch Reaktion der 6-Aldehyd-Gruppen mit freien Hydroxylgruppen der Cellulose. Notwendig dafür ist die Bildung von Aldehyd-Gruppen, noch bevor sämtliche Hydroxylgruppen der Cellulose durch die Reaktion mit PhNCO verbraucht sind. Diese Bedingung ist bei der Carbanilierung von Cellulose prinzipiell erfüllt, weil es sich um einen heterogenen Prozeß handelt, so daß CHO-Gruppen gebildet werden können, während Anteile der Ausgangs-Cellulose noch underivatisiert vorliegen.

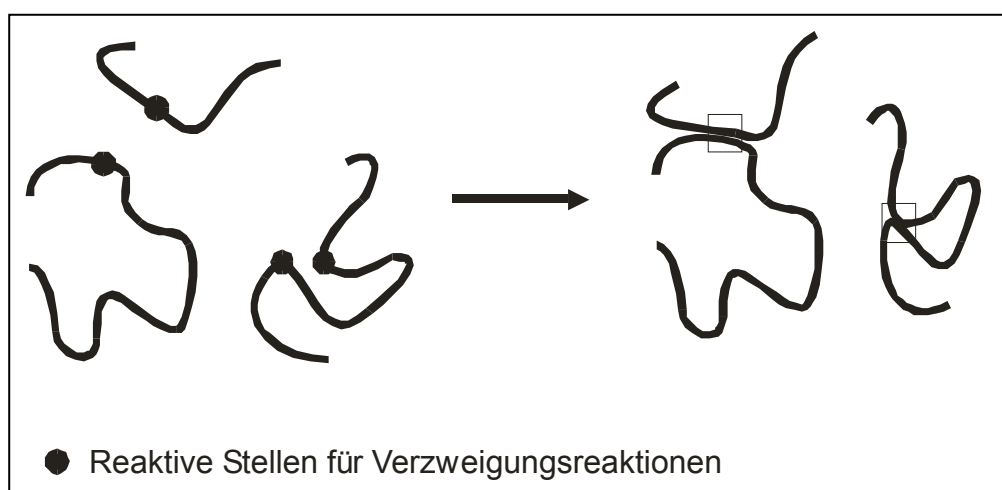
Eine analoge Bildung von Halbacetal-Bindungen bei Perjodat-oxidierten Polysacchariden ist bereits seit längerem bekannt. An 1,4- $\beta$ -D-Xylan kommt es so zur Bildung intramolekularer Halbacetale,<sup>155</sup> während bei Amylose nach der Oxidation auch die Bildung intermolekularer Halbacetale, mit 6-OH-Gruppen als Hydroxylkomponenten, nachgewiesen wurde.<sup>156</sup>

Halbacetale bilden sich bereits spontan, d.h. ohne zusätzliche saure Katalyse.<sup>157</sup> Die Umsetzung von Halbacetalen mit Isocyanaten führt zur Bildung der entsprechenden *N*-substituierten Carbamate, und durch Reaktion mit PhNCO entstehen so stabile Strukturen (**Abb. 5.8.1**). Somit ist es naheliegend, daß bei Vorhandensein bzw. Neubildung von CHO-Gruppen an Cellulose-Molekülen kovalente Verknüpfungen von Kettensegmenten entstehen. Die Folge ist eine verringerte Solvation der Polymermoleküle in Lösung, weil es an den Verknüpfungspunkten zu einem Lösungsmittel-Ausschluß kommt. Dies äußert sich in einer Kontraktion der Molekülknäuel und ist somit ein meßbarer Effekt.

Es ist plausibel anzunehmen, daß eine Bildung von CHO-Gruppen mit gleicher Wahrscheinlichkeit entlang der Molekülketten stattfindet und gleiches für die Reaktion von CHO-Gruppen mit cellulosischen Hydroxylgruppen gilt. Daher sind das dominierende Vorliegen tetrafunktionaler Verzweigungen sowie eine Zunahme der Kontraktion der Makromoleküle mit der Molmasse anzunehmen (**Abb. 5.8.2** und Kap. 4.4).



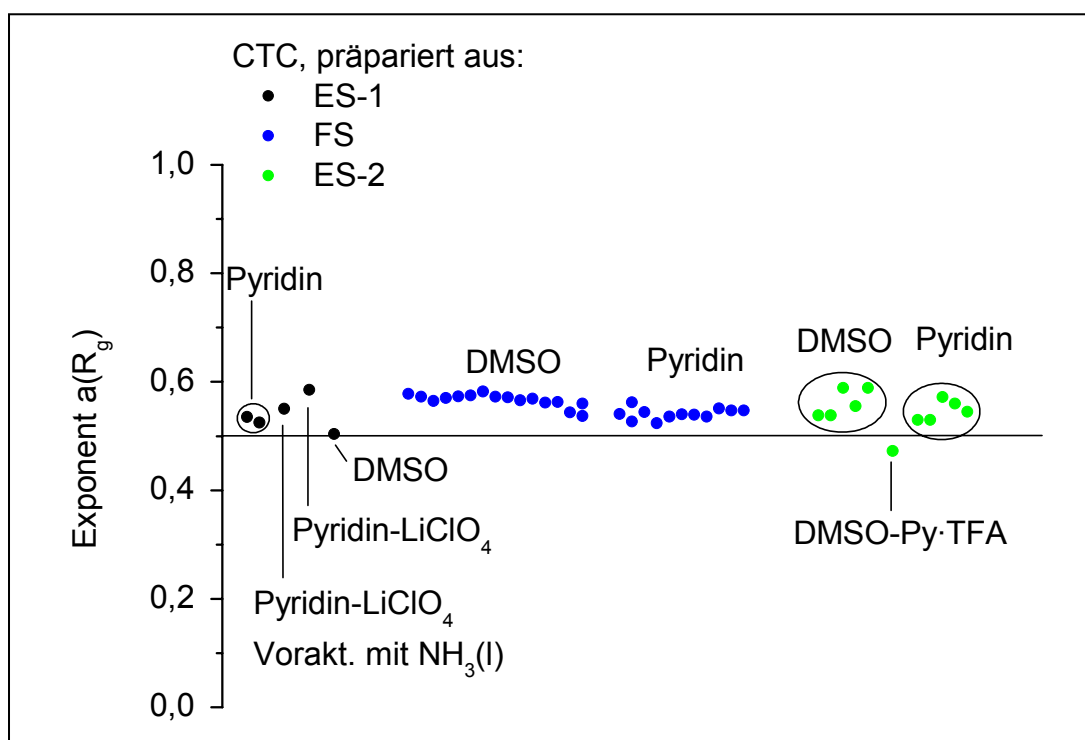
**Abb. 5.8.1** Bildung einer intra- oder intermolekularen Verknüpfung zwischen Celluloseketten infolge Reaktion einer Aldehyd-AGE mit einer freien OH-Gruppe zum Halbacetal und dessen anschließender Carbanilierung.



**Abb. 5.8.2** Schematische Darstellung der inter- und intramolekularen Bildung von Langkettenverzweigungen (LKV) zwischen entlang der Molekülketten statistisch verteilten Reaktionszentren. Es entstehen tetrafunktionale Verzweigungen.

In der vorliegenden Arbeit wurden die mittels SEC-MALLS in THF bzw. DMAc-LiCl ermittelten  $\log R_g$  -  $\log P$  - Beziehungen der Carbanilate ausgewertet. Die für die SEC mit THF verwendete Säulenkombination zeigte allerdings ein Abfallen der Trennleistung bei kleineren  $P$  als 1.000 und nur die linearen Bereiche der  $\log R_g$  -  $\log P$  - Beziehungen wurden analysiert.

Der Exponent  $a(R_g)$  der Beziehung  $R_g = k \cdot P^{a(R_g)}$  (3.1.3, Kap. 3.1 und Kap. 4.4) ist für die in DMSO und Pyridin hergestellten CTC stets größer als 0,5, was auf einen thermodynamisch guten Lösungszustand dieser Carbanilate schließen lässt (**Abb. 5.8.3**).<sup>3</sup>

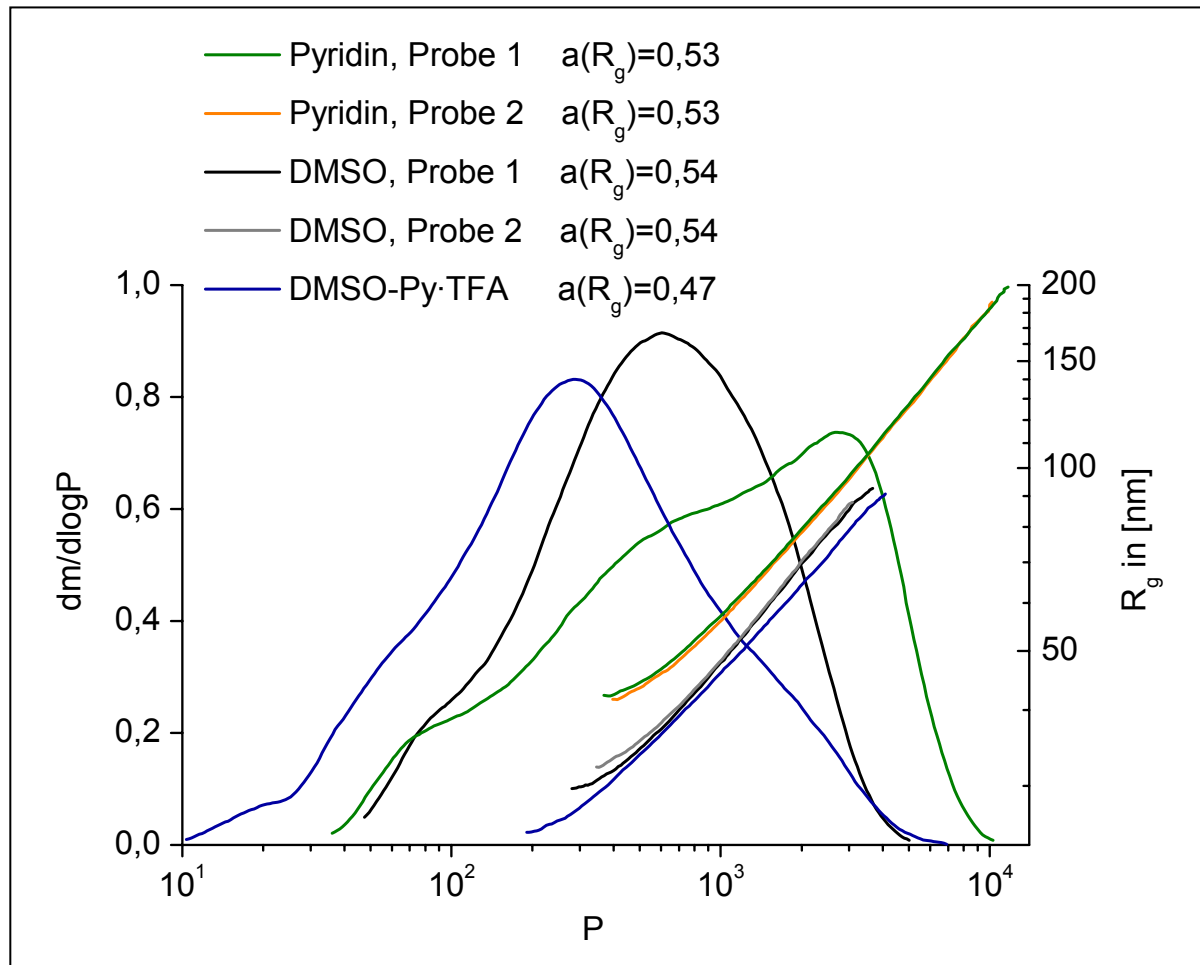


**Abb. 5.8.3** Exponent  $a(R_g)$  der Beziehung 3.1.3 für alle in dieser Arbeit mittels SEC-MALLS untersuchten CTC. Die SEC-Analyse erfolgte in THF.

Der Exponent  $a(R_g)$  für in Pyridin und DMSO präparierte CTC liegt stets im Bereich von 0,5 und 0,6 und es ist keine signifikante Abweichung für in DMSO hergestellte CTC gegenüber in Pyridin synthetisierten zu beobachten. Im Fall der aus ES-2 unter exakt gleichen Bedingungen in Pyridin und DMSO präparierten CTC (anaerob, 70 °C, ½ d, Wasseraktivierung der Ausgangscellulose; 1 Aktivierungsansatz) zeigt sich allerdings ein geringfügig höherer Exponent bei den DMSO-Proben (**Abb. 5.8.4**).

Ebenfalls dargestellt ist die  $\log R_g$  -  $\log P$  - Beziehung des in DMSO unter Zusatz von Py-TFA synthetisierten CTC. Der Exponent  $a(R_g)$  beträgt 0,47, was als Hinweis auf das Vorliegen von Verzweigungen zu werten ist (**Abb. 5.8.3** und **5.8.4**). Dieser Befund steht in Einklang mit der beobachteten Unfiltrierbarkeit von Lösungen dieser

Probe in THF durch 0,45  $\mu\text{m}$  PTFE-Filter, was sich mit vernetzten Anteilen in der Probe erklärt (Kap. 5.4). Die Filtration der Lösungen in reinem DMSO präparierter CTC ist dagegen trotz ihres höheren  $P_w$  problemlos möglich.

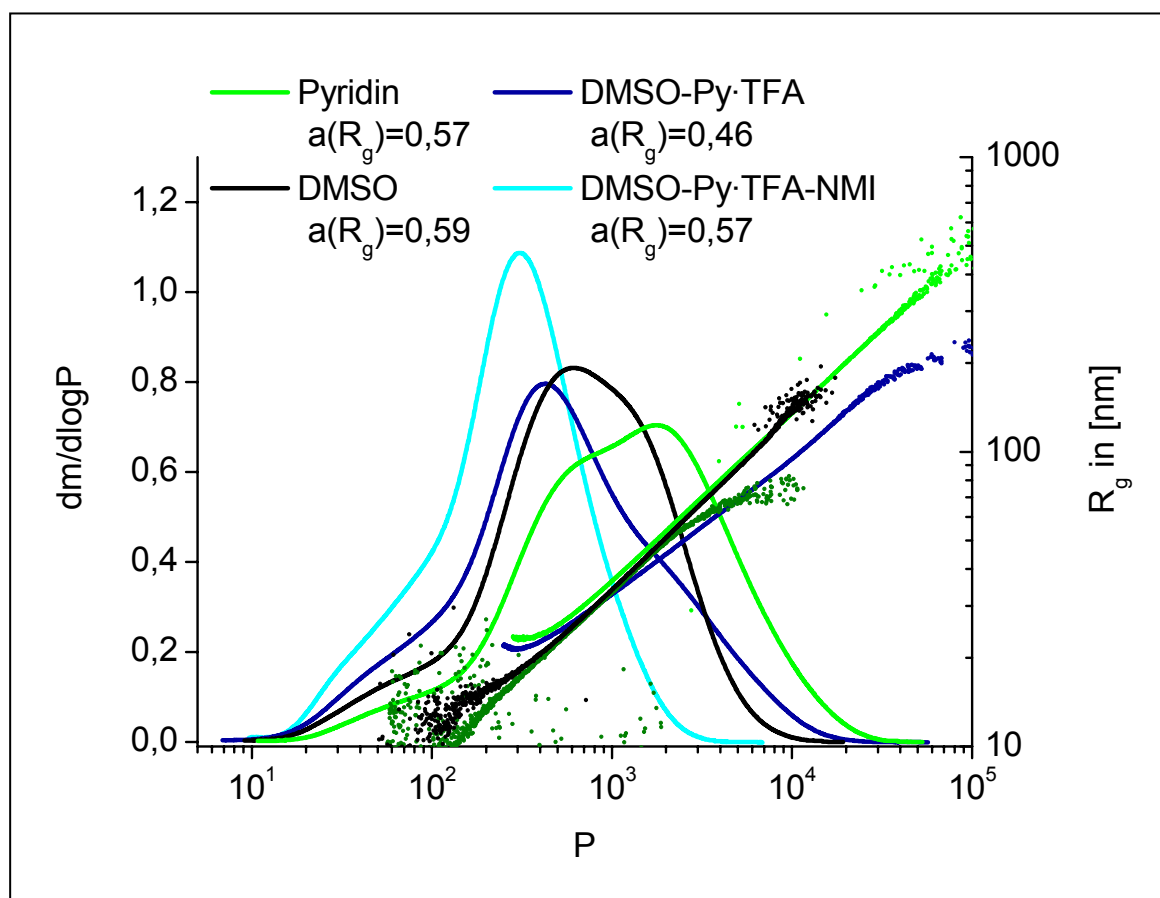


**Abb. 5.8.4 Log  $R_g$  - log  $P$  - Beziehungen von 5 CTC, welche unter identischen Bedingungen in unterschiedlichen Medien aus ES-2 hergestellt wurden. Die SEC-MALLS-Analyse erfolgte in THF. Auf die Darstellung von zwei MWD wurde verzichtet, weil sie praktisch identisch mit jenen der jeweils analog hergestellten Proben sind.**

Die gefundenen log  $R_g$  - log  $P$  - Beziehungen in Pyridin und DMSO synthetisierter CTC geben ein überraschendes Bild: zum einen sind sie bei Herstellung im gleichen Lösungsmittel praktisch identisch, zum anderen besteht ein großer Unterschied zwischen den in unterschiedlichen LM hergestellten Probengruppen. Während die Exponenten kaum voneinander verschieden sind, zeigt sich eine weit höhere Kompaktheit der Makromoleküle von CTC<sub>DMSO</sub> im Vergleich zu CTC<sub>Pyridin</sub>.

Daß dies nicht auf Verzweigungen der Makromoleküle von CTC<sub>DMSO</sub> zurückgeführt werden kann, ergibt sich aus dem Exponenten, welcher sogar geringfügig größer ist als bei CTC<sub>Pyridin</sub>. Aufgrund der Verzweigungen sind die Moleküle von CTC<sub>DMSO-Py-TFA</sub>

noch etwas kompakter als von  $\text{CTC}_{\text{DMSO}}$ . Werden dieselben Proben in 0,9 % DMAc-LiCl gelöst und mittels SEC-MALLS untersucht, ergibt sich ein verändertes Bild (**Abb. 5.8.5**).



**Abb. 5.8.5** Log  $R_g$  - log  $P$  - Beziehung von 5 CTC, aus ES-2 unter identischen Bedingungen in unterschiedlichen Medien hergestellt. Die Analyse erfolgte mittels SEC-MALLS in 0,9 % DMAc-LiCl.

In DMSO oder Pyridin hergestellte CTC zeigen nach wie vor eine geringfügig unterschiedliche Kettensteifigkeit, doch tritt die in THF zu beobachtende viel stärkere Kompaktheit von  $\text{CTC}_{\text{DMSO}}$  gegenüber  $\text{CTC}_{\text{Pyridin}}$  in DMAc-LiCl kaum noch auf. Der Effekt ist demnach abhängig von der Solvation im verwendeten LM, seine Ursache allerdings noch unbekannt. Für die aus den Cellulose-Proben ES-1 und FS präparierten CTC werden bei SEC-MALLS in THF analoge Verhältnisse gefunden (**Abb. 5.8.6** und **5.8.7**).

Die Kettensteifigkeit der Makromoleküle von  $\text{CTC}_{\text{DMSO}}$  und  $\text{CTC}_{\text{Pyridin}}$  ist in DMAc-LiCl gegenüber THF erhöht, was auf die Assoziation mit einer Ionenart (sehr wahrscheinlich  $\text{Li}^+$ ) und die dadurch hervorgerufene elektrostatische Abstoßung, mit der Folge von Knäuelaufweitung, zurückgeführt wird.



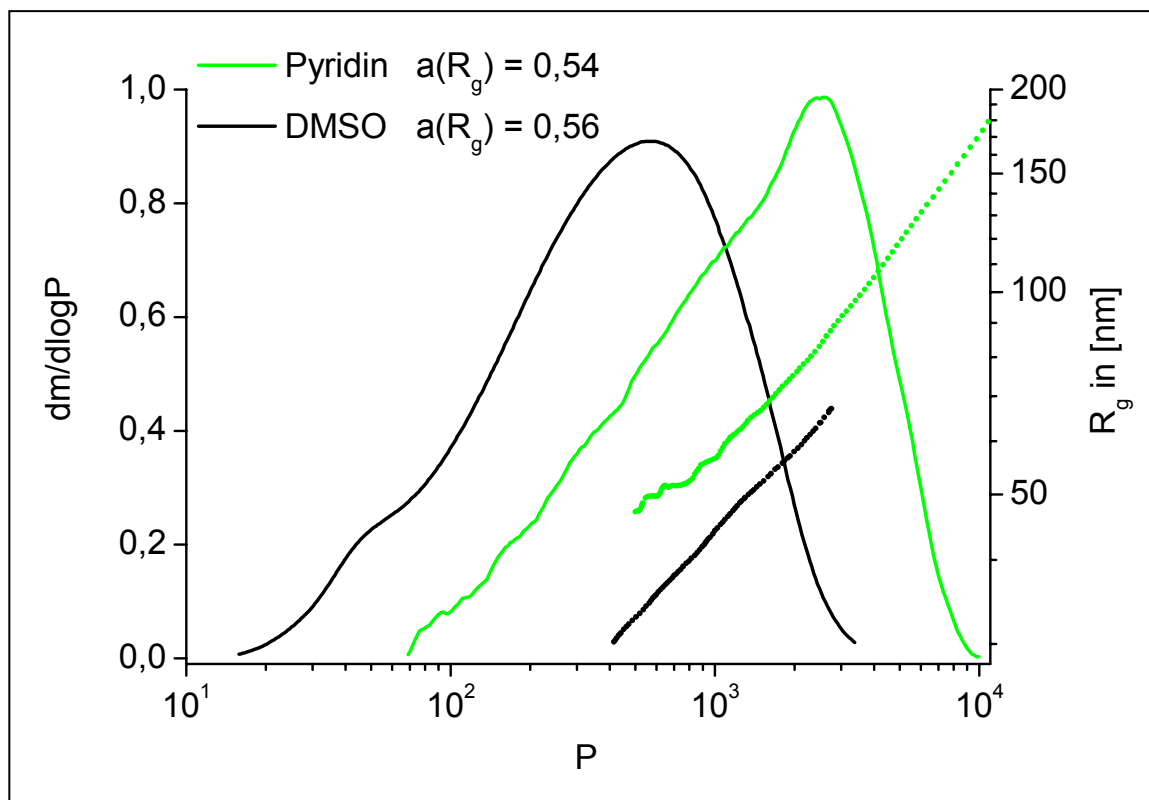


Abb. 5.8.6 Log  $R_g$  - log  $P$  - Beziehung aus ES-1 hergestellter CTC, gemessen in THF.

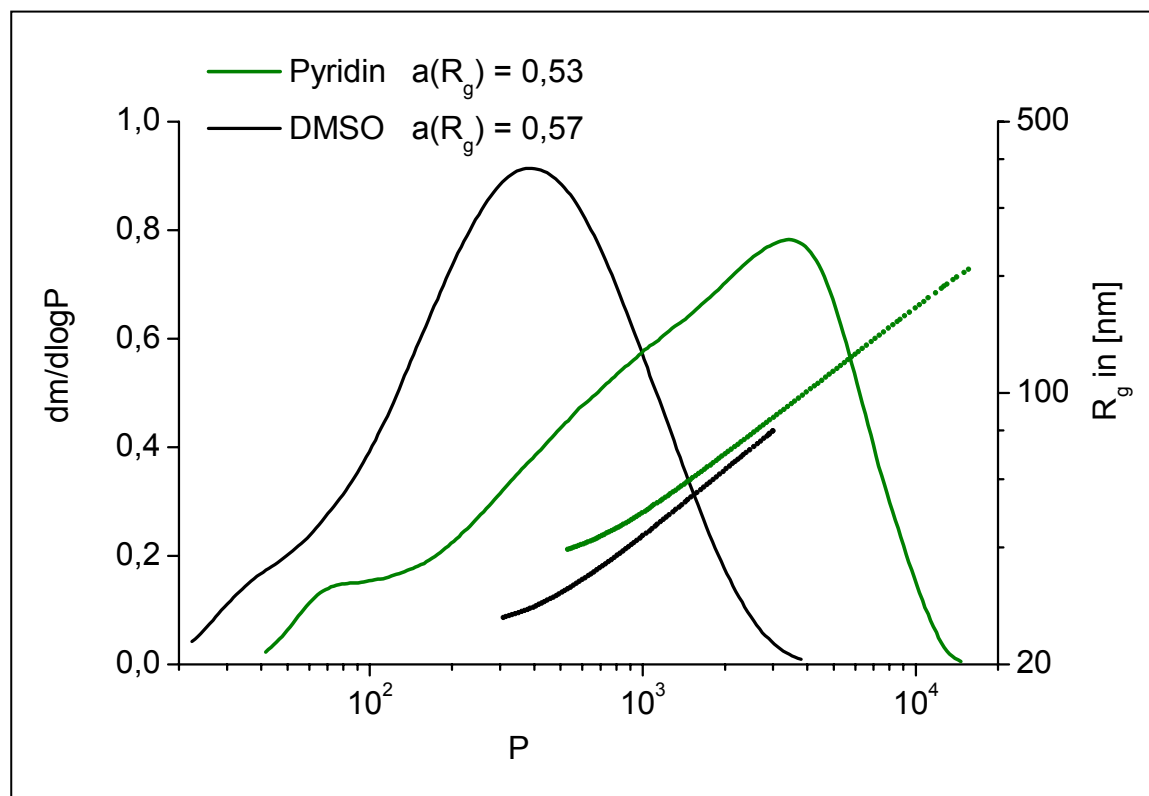
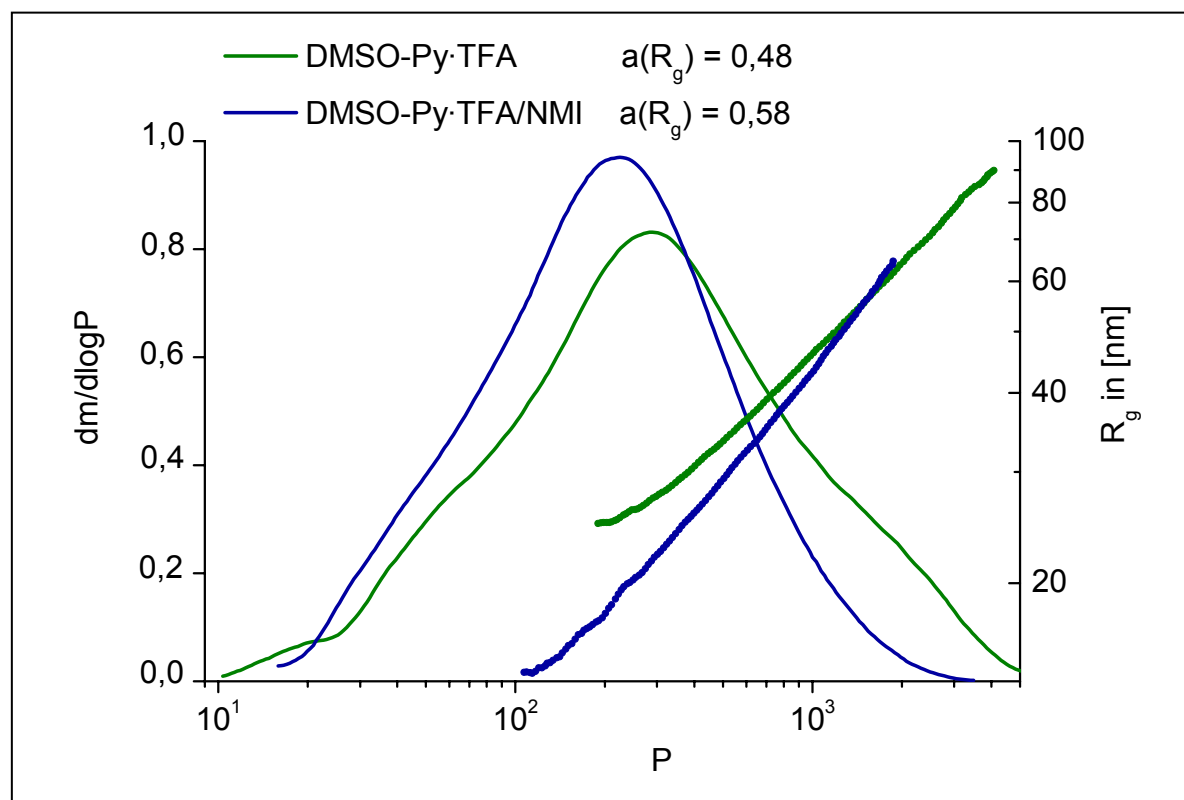


Abb. 5.8.7 Log  $R_g$  - log  $P$ -Beziehung aus FS hergestellter CTC, gemessen in THF.

Die für  $\text{CTC}_{\text{DMSO}}$  in THF beobachtete Kontraktion der Makromoleküle deutet auf eine laterale Aggregation von zwei oder mehr Ketten bzw. deren Rückfaltung hin. Dies erscheint deshalb plausibel, weil es bereits gelungen ist, Einkristalle von CTC zu gewinnen und in diesen die Ketten rückgefaltet vorlagen.<sup>158</sup> Vorstellbar ist, daß eine solche laterale Aggregation auftritt, wenn nur wenige kovalente Verknüpfungen zwischen Ketten vorhanden sind, so daß der Exponent  $a(R_g)$  noch nicht merklich beeinflusst wird.<sup>158</sup> Dies stellt jedoch nur eine Arbeitshypothese dar. Zum gegenwärtigen Zeitpunkt bleibt es daher noch ungeklärt, welcher Art die Unterschiede zwischen  $\text{CTC}_{\text{DMSO}}$  und  $\text{CTC}_{\text{Pyridin}}$  sind, die zu den beobachteten Effekten führten.

Die durch SEC in DMAc-LiCl erhaltene  $\log R_g - \log P$ -Beziehung des  $\text{CTC}_{\text{DMSO-Py-TFA}}$  läßt weiterhin eine Verzweigung erkennen; der Exponent  $a(R_g)$  ist mit 0,46 etwa so groß wie bei SEC in THF.

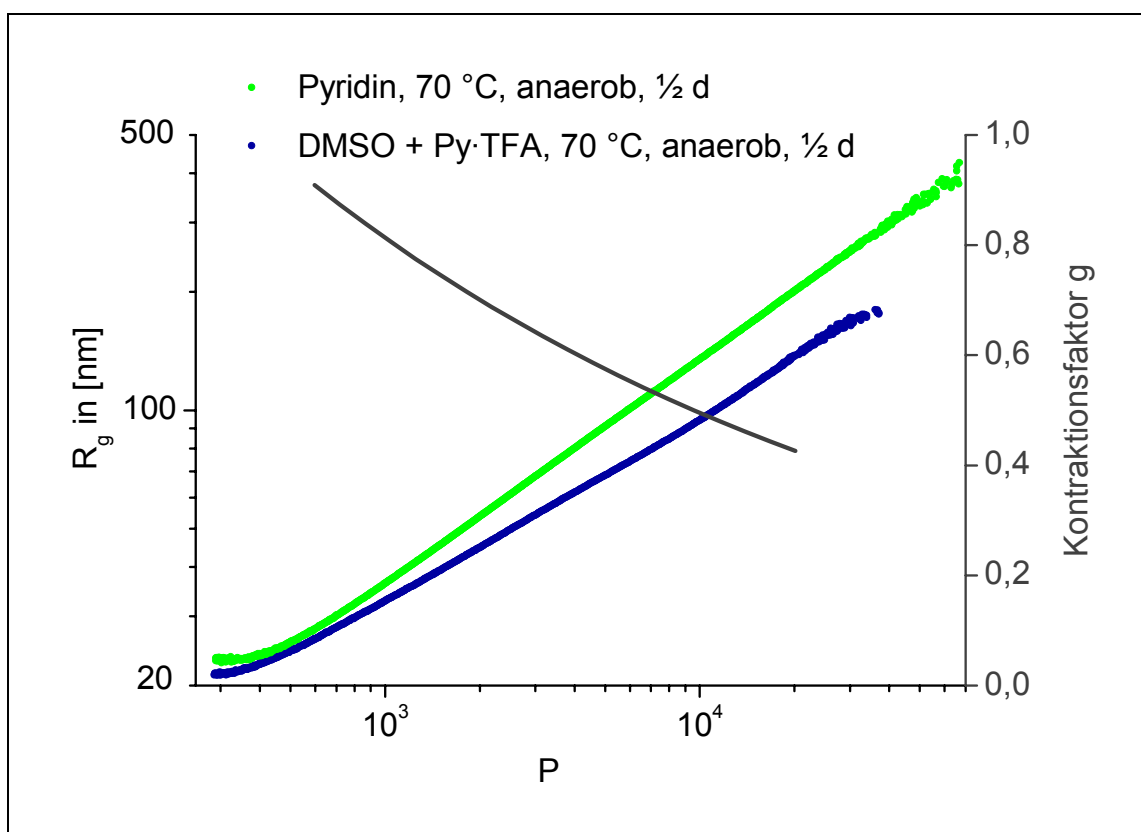
Für ein in DMSO unter Zusatz von Py-TFA und NMI hergestelltes Carbanilat wird eine  $\log R_g - \log P$ -Kurve erhalten, die - abgesehen vom höhermolekularen Anteil - jener eines in DMSO oder Pyridin präparierten CTC entspricht (**Abb. 5.8.5 und 5.8.8**). Der Zusatz von NMI hatte die Beschleunigung der  $\beta$ -Eliminierung an Carbonyl-AGE zur Folge, so daß verstärkt Depolymerisation eintrat und weniger Verzweigungen gebildet wurden (siehe Kap. 5.4.3). Dieses CTC war ähnlich dem  $\text{CTC}_{\text{DMSO-Py-TFA}}$  leicht in THF und Aceton löslich, im Unterschied zu diesem war die Lösung jedoch sehr leicht filtrierbar.



**Abb. 5.8.8**  $\log R_g - \log P$  - Beziehung aus ES-2 in DMSO / Py-TFA und DMSO / Py-TFA / NMI hergestellter CTC, gemessen in THF.

Weiterhin erfolgte an der Probe  $\text{CTC}_{\text{DMSO-Py-TFA}}$  die Prüfung auf LKV mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie, doch war dies aufgrund der sicherlich zu geringen Konzentration der entsprechenden Acetal-Protonen nicht erfolgreich (siehe **Abb. 5.8.1**). Ein starker Verlust an Empfindlichkeit in den Polymerspektren resultiert zudem aus Signalverbreiterungen, welche sich allerdings bei Erhöhung der Meßtemperatur (durchgeführt bis  $140\text{ }^\circ\text{C}$ ) wesentlich zurückdrängen ließen.

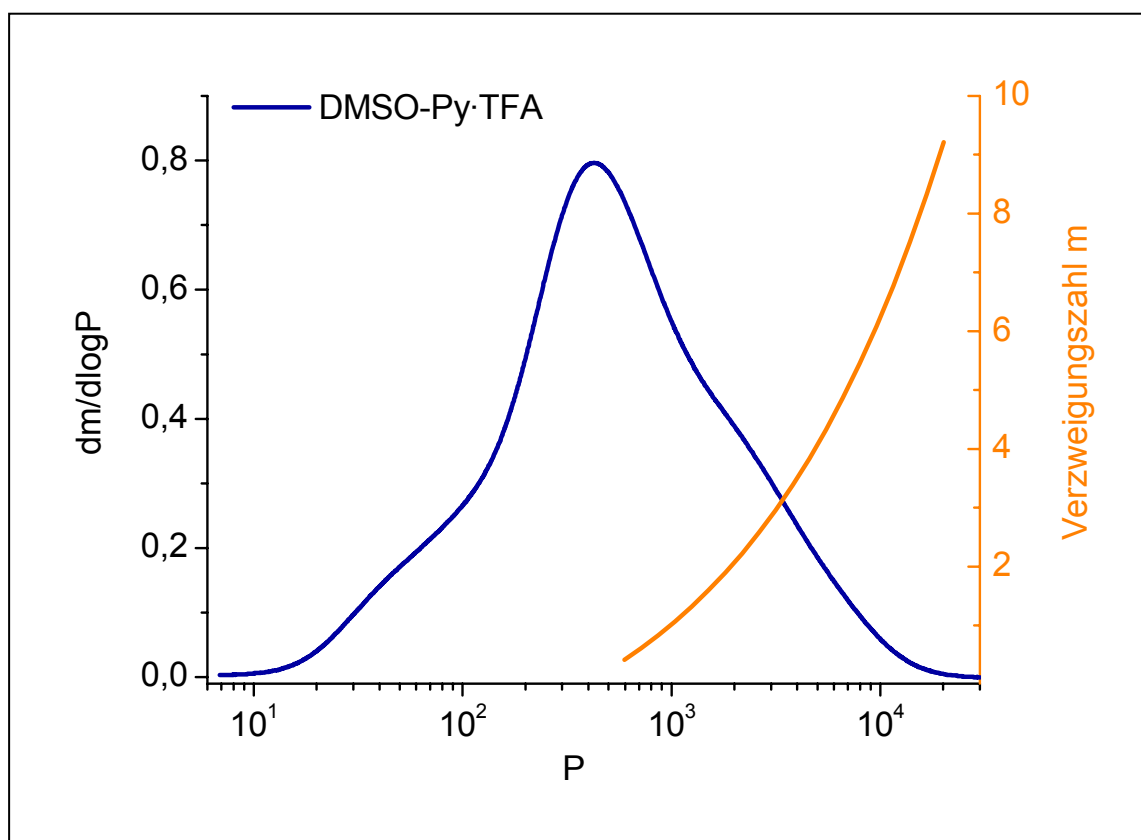
Eine Abschätzung der Verzweigungsdichte kann nach Berechnung der Kontraktionsfaktoren  $g$  entsprechend Gleichung 4.4.4 vorgenommen werden. Für die Proben  $\text{CTC}_{\text{DMSO-Py-TFA}}$  und  $\text{CTC}_{\text{DMSO-Py-TFA-NMI}}$  wurden so Kontraktionsfaktoren  $g$  und Verzweigungszahlen  $m$  berechnet (**Abb. 5.8.9** bis **5.8.11**). Als Referenzprobe diente  $\text{CTC}_{\text{Pyridin}}$ , für welches näherungsweise angenommen wurde, daß es ausschließlich aus linearen Makromolekülen besteht. Eine Überprüfung dieser Annahme ist allerdings nicht ohne weiteres möglich.



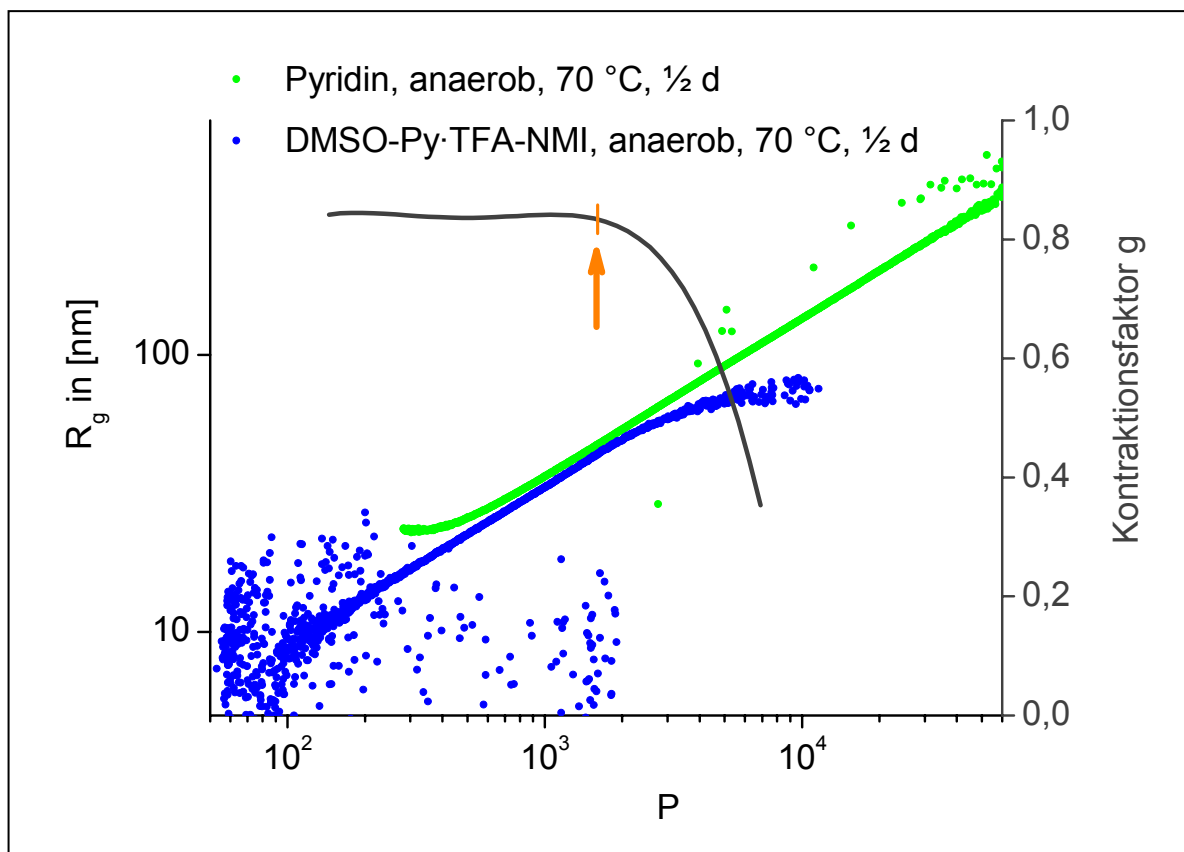
**Abb. 5.8.9** Log  $R_g$  - log  $P$  - Beziehung und Kontraktionsfaktor  $g$  von CTC, präpariert aus ES-2 in DMSO-Py-TFA. Die SEC-Analyse erfolgte in DMAc-LiCl.

Wie für verzweigte Makromoleküle zu erwarten war, nimmt  $g$  mit zunehmendem  $P$  ab, d.h. die Kontraktion wird stärker, weil die Anzahl an Verzweigungen pro Molekül zunimmt (**Abb. 5.8.10**). Die Verzweigungszahl  $m$  muß mit Vorsicht interpretiert wer-

den, denn die zur Berechnung von  $g$  eingesetzten Werte der Trägheitsradien  $R_g$  sind nicht im Theta-Zustand ( $A_2=0$ ) bestimmt worden. Es handelt sich daher nur um Näherungswerte (Kap. 4.4.4). Dennoch ist sicher, daß im höhermolekularen Anteil der Probe  $\text{CTC}_{\text{DMSO-Py-TFA}}$  im Mittel mehrere Verzweigungen pro Molekül vorliegen. Die Molmassenverteilung der linearen Ketten ist somit im Vergleich zur MWD von  $\text{CTC}_{\text{DMSO-Py-TFA}}$  deutlich zu kleineren Molekülen hin verschoben. So bestehen größere CTC-Moleküle aus mehreren kleineren, welche durch carbanilierte Halbacetalbindungen verbunden sind. Die Verzweigungsdichte im betrachteten P - Bereich ( $600 \leq P \leq 2 \cdot 10^4$ ) liegt im Mittel bei 1 pro 1000 bis 2000 Monomereinheiten. Bei  $\text{CTC}_{\text{DMSO-Py-TFA-NMI}}$  zeigt  $g$  eine deutliche Verzweigung nur für den höhermolekularen Anteil an (etwa ab  $P = 1.500$ ; **Abb. 5.8.11**).



**Abb. 5.8.10** Verzweigungszahl  $m$  in Abhängigkeit vom  $P$  der Makromoleküle des aus ES-2 in DMSO-Py-TFA hergestellten CTC. Die SEC-Analyse erfolgte in DMAc-LiCl.



**Abb. 5.8.11**  $\log R_g$  -  $\log P$  - Beziehung und Kontraktionsfaktor  $g$  von CTC, präpariert aus ES-2 in DMSO-Py-TFA-NMI. Die SEC-Analyse erfolgte in DMAc-LiCl.

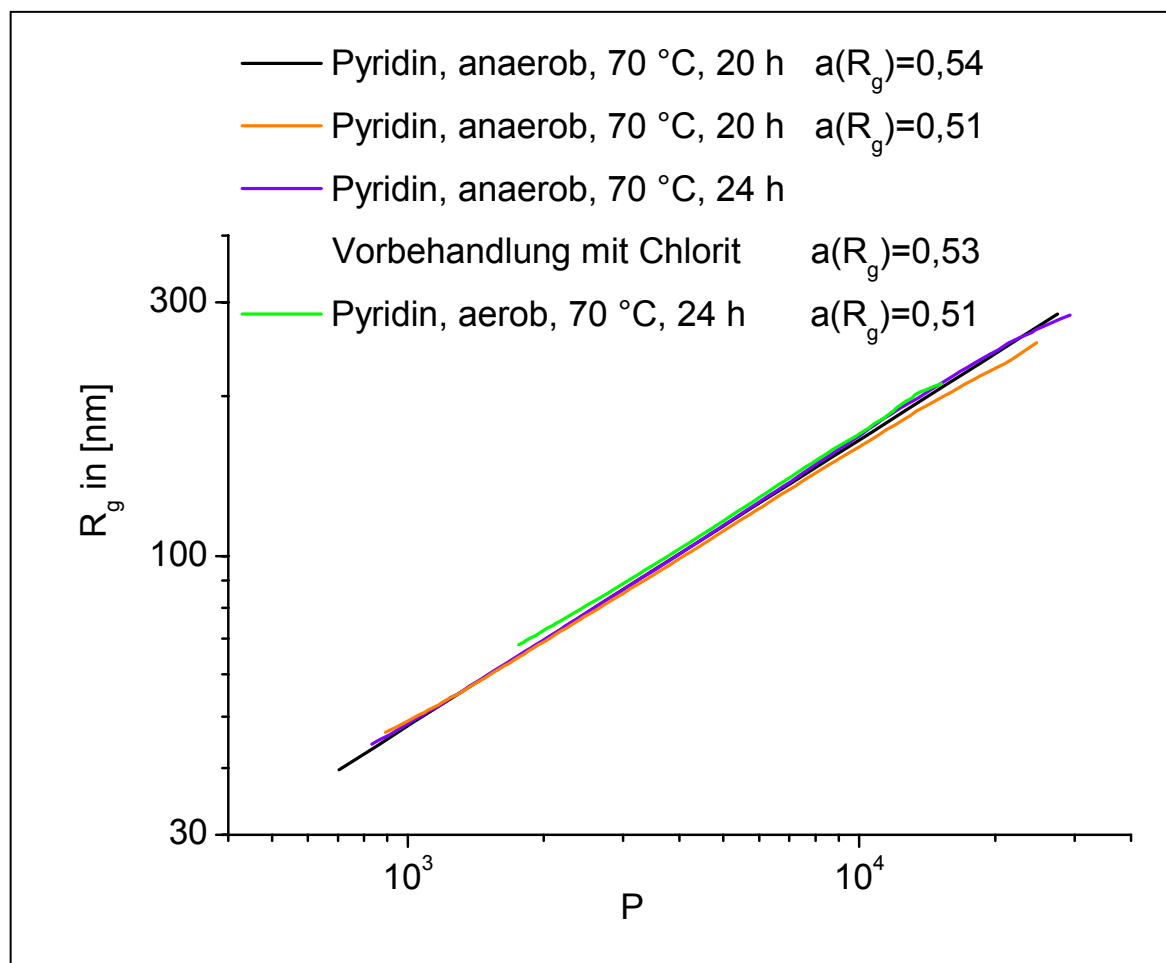
### 5.8.2 Molekülassoziationen bei Cellulosecarbanilaten

Eine Kontraktion von Makromolekülen kann auch durch Molekülzusammenlagerungen zustande kommen, so daß LKV vorgetäuscht werden, bzw. kleinere Kontraktionsfaktoren erhalten werden.

Bei Cellulosecarbanilaten kommen als Ursache für veränderte  $\log R_g$  -  $\log P$  - Beziehungen neben der Verwendung ungleicher LM (Kap. 5.8.1) auch Unterschiede im DS aufgrund wechselnder Reaktivität, hervorgerufen etwa durch unterschiedlich durchgeführte Voraktivierung, in Frage.

An vier aus FS präparierten CTC zeigt sich, daß die 15-minütige Phase des Evakuierens unter Rühren der Cellulosesuspension in Pyridin ausreichte, um zu einem annähernd identischen Verhalten der in THF gelösten Makromoleküle zu führen (**Abb. 5.8.12**). Unterschiede waren dagegen bei Carbanilaten von ES-1 zu finden, welche in Pyridin und in 20 %-iger Lösung von  $\text{LiClO}_4$  in Pyridin jeweils nach Voraktivierung mit flüssigem Ammoniak hergestellt wurden. Die beiden Proben weisen stark unterschiedliche  $P_w$  auf, was mit hydrolytischem Ketten-Abbau zu Beginn der Umsetzungen, katalysiert durch die stark Lewis-sauren  $\text{Li}^+$ -Ionen, zu erklären ist (Kap. 5.4.2).

Daneben zeigen sich Unterschiede in den  $\log R_g$  -  $\log P$  - Beziehungen, auch wenn die Exponenten nicht sehr verschieden voneinander sind (**Abb. 5.8.13**).



**Abb. 5.8.12**  $\log R_g$  -  $\log P$  - Beziehungen aus FS nach 15-minütiger Voraktivierung durch Evakuieren und Rühren in Pyridin synthetisierter CTC. Die SEC-Analyse erfolgte in THF.

Während bei der Carbanilierung der  $\text{NH}_3$ -aktivierten Cellulose in Pyridin eine über mehrere Stunden im heterogenen System verlaufende Umsetzung ablief, löste sich die  $\text{NH}_3$ -aktivierten Cellulose im System  $\text{LiClO}_4$ -Pyridin- $\text{PhNCO}$  bereits nach ca. 5 min, so daß die Derivatisierung hier im weiteren homogen verlief.

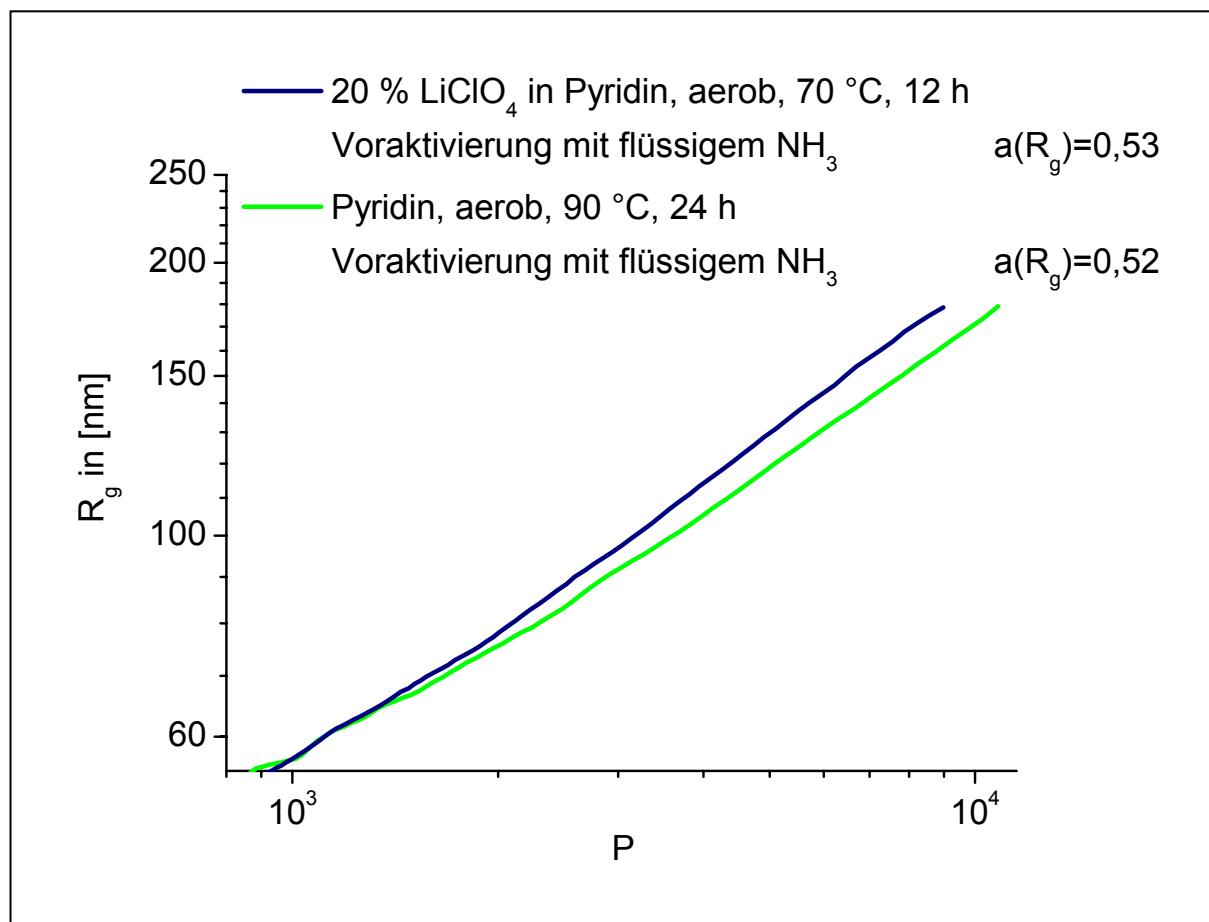
Als Ursache der bei  $\text{CTC}_{\text{Pyridin}}$  gefundenen Kontraktion der Makromoleküle werden daher Wasserstoffbrücken-vermittelte Assoziationen zwischen nicht umgesetzten, da schlechter zugänglichen OH-Gruppen vermutet, wohingegen kovalente Verzweigungen kaum wahrscheinlich sind.

Die Beziehungen der Trägheitsradien zum  $P$  in Pyridin bzw. Pyridin- $\text{LiClO}_4$  hergestellter CTC zeigen, daß allgemein für Reaktionsmedien mit steigendem Quellungsvermögen für Cellulose eine zunehmende Homogenität und Vollständigkeit der Derivatisierung zu erwarten ist. Dies gilt auch für den Übergang von Pyridin zu DMSO als

Reaktionsmedium, da DMSO das bessere Quellungsmittel für Cellulose ist. Bei Verwendung von DMSO wurde stets die vollständigere und schnellere Auflösung der Cellulose-Proben gefunden (Kap. 5.2). Entsprechend waren die gefundenen Exponenten  $a(R_g)$  der  $CTC_{DMSO}$  etwas größer als jene der jeweiligen  $CTC_{Pyridin}$  (**Abb. 5.8.4 bis 5.8.7**).

Prinzipiell erscheint es auch möglich, daß industriell gefertigte Chemiezellstoffe Verzweigungen aufweisen, weil sie stets Carbonylgruppen enthalten. Zumindest zum Teil könnte es sich dabei um Aldehydgruppen handeln, welche intra- und intermolekulare Halbacetale bilden können (Kap. 5.8.1).

Vernetzungen können durch thermische Beanspruchung entstehen, was neben der Bildung von Aldehydgruppen und Halbacetalisierung vermutlich auch über radikalische Zwischenstufen abläuft.<sup>159, 160</sup> Durch andere physikalische Prozesse werden ebenfalls Cellulose-Radikale gebildet,<sup>159</sup> worauf vornehmlich Depolymerisation eintritt. Bei der Einwirkung bestimmter Dosen hochenergetischer Strahlung sprechen jedoch bestimmte Anzeichen auch für die Bildung von Verzweigungen. So wurde eine deutlich verringerte enzymatische Abbaubarkeit beobachtet.<sup>75</sup>



**Abb. 5.8.13** Log  $R_g$  - log  $P$  - Beziehungen zweier Carbanilate von ES-1. Die SEC-Analyse erfolgte in THF.

Im Falle starker Assoziatbildung ist das Auftreten von Gelteilchen zu erwarten, doch konnten diese bei den durchgeführten SEC-Messungen nicht beobachtet werden, denn die Meßlösungen wurden vor der Injektion filtriert. Hierbei war jedoch die Filtrierbarkeit der Lösungen der in Pyridin aus ES-1 hergestellten CTC deutlich schlechter gegenüber in Pyridin-LiClO<sub>4</sub> sowie DMSO synthetisierten Carbanilaten, was die Vermutung des Vorliegens von Assoziaten unterstützt. Zumindest teilweise ist dieses Verhalten auf die höheren Molekulargewichte der in Pyridin hergestellten Proben zurückzuführen.

In jedem Fall unterstreichen die Befunde die Notwendigkeit entsprechender Voraktivierung von Cellulose-Proben vor der Carbanilierung, weil nur so einheitliche Produkte von möglichst molekulardispenser Löslichkeit erhalten werden können, was Voraussetzung für eine fehlerfreie Bestimmung polymeranalytischer Parameter ist.

## 5.9 Untersuchung der Depolymerisation an Modellsubstanzen

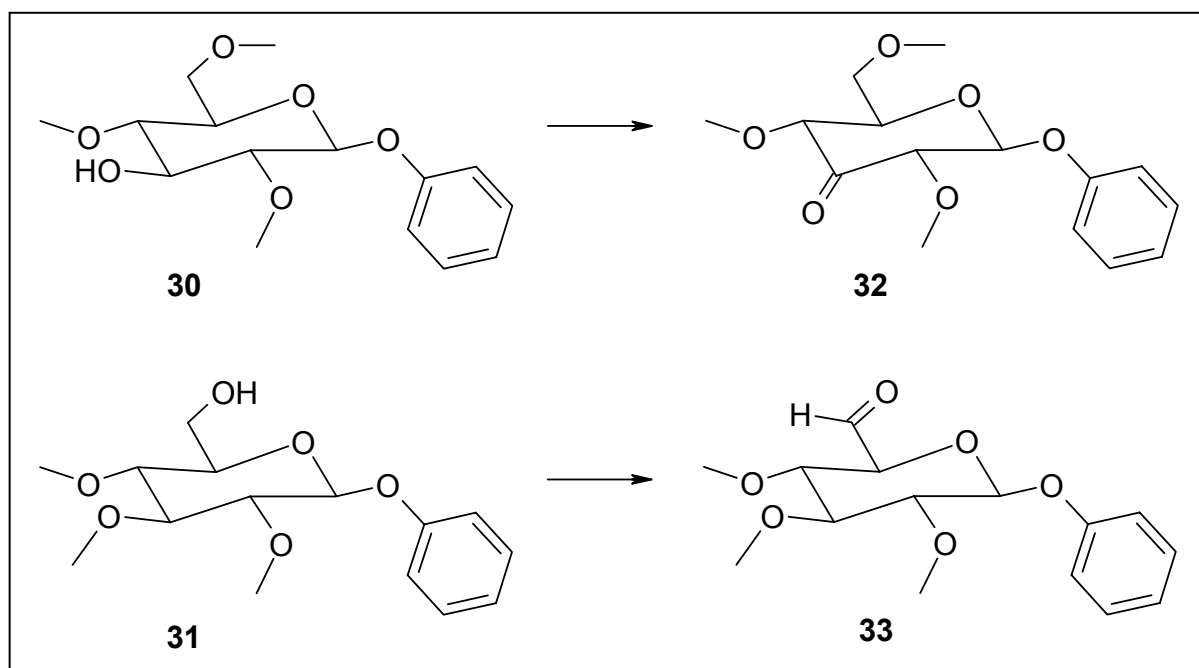
*Evans et al.* stellten eine Verstärkung des Polymerabbaus in DMSO durch die Zugabe von Aminen fest.<sup>17, 18</sup> Innerhalb einer Reihe substituierter Pyridine fiel der Polymerabbau dabei um so größer aus, je höher die Basizität der Pyridinderivate und je sterisch ungehinderter der Ring-Stickstoff waren.<sup>17</sup> Dies ließ vermuten, daß der Ketten-Abbau in DMSO durch Eliminierungsreaktion stattfindet, was mit Untersuchungen an einfachen Modellverbindungen näher untersucht werden sollte.

Die Synthese von Phenyl-2,4,6-trimethyl-β-D-glucopyranosid **30** gelingt in einem Schritt durch Methylierung von Phenyl-β-D-glucopyranosid mit Dimethylsulfat.<sup>161</sup> Wie sich bei der Herstellung zeigte, entstehen neben **30** auch das tetramethylierte und drei dimethylierte Derivate sowie ein weiteres Trimethylglucopyranosid. Letzteres wurde als Phenyl-2,3,4-trimethyl-β-D-glucopyranosid **31** identifiziert. **30** und **31** wurden durch Säulenchromatographie getrennt und zu Phenyl-2,4,6-trimethyl-β-D-ribohex-3-ulopyranosid **32** und Phenyl-2,3,4-trimethyl-β-D-gluco-hexodialdo-1,5-pyranosid **33** oxidiert (**Abb. 5.9.1**). Bei **32** und **33** handelt es sich um sehr labile Verbindungen, welche beide bereits bei dünnschichtchromatographischer Auftrennung an Kieselgel, mit und ohne Zusatz von Triethylamin (TEA), zersetzt werden. Durch die hohe Abgangstendenz der Phenolat-Gruppe verlaufen sowohl Hydrolyse, katalysiert durch Si-OH-Gruppen am Silicagel, als auch β-Eliminierung, katalysiert durch TEA (zuge-setzt zur Verhinderung von Hydrolyse) sehr leicht.

Stabile Derivate der beiden Verbindungen wurden durch Reaktion mit Benzylhydroxylamin (BnONH<sub>2</sub>) erhalten, wobei sich diese Oxime besonders für die Analyse mittels DC und LC-MS eigneten. Im Massenspektrometer fragmentieren sie unter Entstehung von Tropyliumionen, wodurch sie leicht identifizierbar sind.



Zur Synthese von **32** wurden zwei Verfahren der Oxidation mit DMSO angewandt, wobei bei einem TEA als Base eingesetzt wurde (Oxidation mit DMSO / TFAA / TEA).<sup>147</sup> Dabei kam es bereits zur vollständigen Zersetzung des Produktes, während bei der Oxidation von **30** mit DMSO / DCC / Py-TFA<sup>120</sup> das unzersetzte **32** erhalten wurde. **32** und **33** wurden weiterhin bei der Analyse der durch Oxidation von **30** und **31** erhaltenen Reaktionsgemische mittels LC-MS zersetzt. Während die Trennung an einer RP-8-Säule ohne Reaktion erfolgte, genügte die kurze Verweildauer von **32** und **33** im APCI-Interface bei 300 °C zum quantitativen Zerfall, erkennbar an der scheinbar identischen Retention der Zerfallsprodukte.

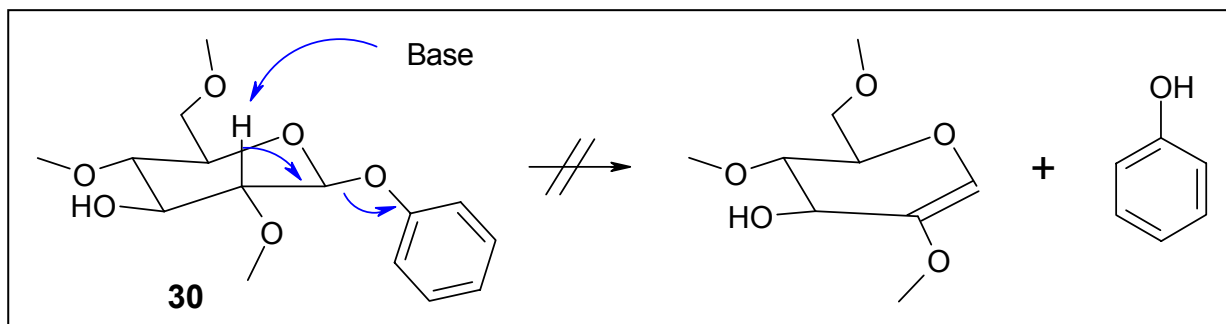


**Abb. 5.9.1** Bildung von Phenyl-2,4,6-trimethyl-β-D-ribo-hex-3-ulopyranosid **32** und Phenyl-2,3,4-trimethyl-β-D-glucopyranosid **33** aus **30** und **31** durch Oxidation mit DMSO / TFAA / TEA bzw. DMSO / DCC / Py-TFA.

Die Bemühungen zur Reindarstellung von **32** und **33** wurden eingestellt, da die geplanten Untersuchungen zur β-Eliminierung aufgrund der zu großen Zersetzlichkeit dieser Modellverbindungen nicht durchführbar waren.

Wie erwartet zeigten die Ausgangs-Verbindungen **30** und **31** vollkommene Stabilität bei Behandlung in einem DMSO-NMI-Gemisch (2 Vol.-% NMI) bei 70 °C über 12 h und bei 100 °C über 20 h. Prinzipiell ist auch hier eine Zersetzung durch Eliminierung denkbar, doch genügt die Elektrophilie der Substituenten nicht, um eine schnelle Eliminierung von Phenol oder Methanol zu bewirken (**Abb. 5.9.2**). Für die Carbanilierung von Cellulose bedeutet dies, daß die Depolymerisation ausschließlich an oxidierten AGE abläuft. Zudem sind die Abgangsgruppen an Cellulose Acetalat- und

Alkoholationen, welche eine weit geringere Abgangstendenz aufweisen als Phenolationen.



**Abb. 5.9.2 Mechanismus einer basekatalysierten  $\beta$ -Eliminierung von Phenol aus 30.** Die Acidität der CH-Bindung in Position 2 von 30 ist weit geringer als bei Vorhandensein einer Ketogruppe in Position 3, weshalb unter den gewählten Bedingungen (DMSO, NMI, 100 °C, 20 h) keine Eliminierung zu beobachten war.

## 5.10 Ursachen der Depolymerisation bei der Derivatisierung von Cellulose

### 5.10.1 Depolymerisation bei der Carbanilierung in DMSO

Es konnte gezeigt werden, daß der bei der Carbanilierung chemisch nicht vorbehandelter Celluloseproben in DMSO oder Pyridin erfolgende Polymerabbau an oxidierten AGE stattfindet. Dies zeigte sich am Effekt einer  $\text{NaBH}_4$ -Reduktion auf das Ergebnis der Derivatisierung in Pyridin, an der Labilität von Endioldicarbanilat-Modellverbindungen und an der Stabilität nicht-oxidierter Modellverbindungen gegenüber einem DMSO-NMI-Gemisch (Kap. 5.9). Trotz vorgeschalteter  $\text{NaBH}_4$ -Reduktion kommt es zum Abbau in DMSO, dessen Ursache somit nicht die in Cellulose enthaltenen Carbonylgruppen sind und welcher somit auf das Lösungsmittel zurückzuführen ist. Mit den bisherigen Befunden kann jedoch der Ablauf der Depolymerisation weitgehend aufgeklärt werden.

Die Ergebnisse zeigen, daß durch die Carbanilierung in DMSO oxidierte Strukturen innerhalb der Celluloseketten gebildet werden, welche labiler sind als in den Polymerketten isoliert auftretende Carbonyl- und Carboxyl-AGE. Dass dies durch sureabhngige Oxidation mit DMSO erfolgt, war nach den Modelluntersuchungen nahelegend und zeigte sich klar an der starken Verringerung der Depolymerisation bei Carbanilierung von ES-2 in DMSO unter Zusatz von Protonenschwamm.

Die in dieser Arbeit verwendeten Chemiezellstoffe enthielten Carbonylgruppen in Mengen von etwa 20 bis 30  $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ , was durchschnittlich ca. einer  $\text{C}=\text{O}$ -Gruppe alle

200 bis 300 AGE entspricht. Unter der Voraussetzung vollkommener Gleichverteilung der C=O-Gruppen würde das Eintreten von jeweils einer zur Kettenspaltung führenden  $\beta$ -Eliminierungsreaktion pro C=O-Gruppe eine Depolymerisation auf ca. 10 bis 15 % der Ausgangs- $P_w$  zur Folge haben. Da nun die Verteilung der C=O-Gruppen bei Cellulose-Proben individuell verschieden und in jedem Fall ungleichmäßig ist, läßt sich eine derartige Abschätzung der Depolymerisation auf der Grundlage von Gesamtgehalten an C=O-Gruppen nicht vornehmen. Stets sind die Gehalte an C=O-Gruppen in den niedermolekularen Anteilen am größten, und es werden typische Verteilungen - mit einer starken Abnahme des Gehaltes bei steigender Molmasse - gefunden.<sup>162</sup> Aus den Befunden dieser Arbeit ergibt sich jedoch, daß die theoretisch mögliche maximale Spaltungseffizienz bei den Carbanilierungen bei 70 °C in Pyridin nicht erreicht wurde, denn eine Reaktionstemperatur von 100 °C führte bei Umsetzung der Celluloseprobe FS zu einem deutlich stärkeren Abbau, also auch zur Involvierung eines größeren Anteiles an Carbonylgruppen.

Bei dem unter den standardmäßig angewandten Reaktionsbedingungen (70 °C,  $\frac{1}{2}$  bis 2 d) gegebenen Verhältnis Kettenspaltungen / C=O-Gruppen von  $< 1$  war zu erwarten, daß der Einsatz von Pyridin an Stelle von DMSO bei der Carbanilierung zu stärkerem Abbau führt, weil Pyridin aufgrund seiner Basizität Eliminierungsreaktionen stärker beschleunigt. Entgegen dieser Annahme ist die gefundene Depolymerisation in DMSO stets größer und wird außerdem durch den Zusatz von Aminen noch deutlich verstärkt,<sup>17</sup> womit sich zwei alternative Möglichkeiten der Erklärung des Polymerabbaus in DMSO ergeben:

- Durch die Anwendung von DMSO als LM steigt der Oxidationsgrad durch den Ablauf der Oxidation um ein Vielfaches an.
- Es werden wenige, besonders instabile oxidierte AGE generiert, die unter den Derivatisierungsbedingungen weitaus leichter gespalten werden als in den Ausgangs-Cellulosen enthaltene Carbonyl- und Carboxyl-AGE.

Im folgenden wird nachgewiesen, daß die zweite Möglichkeit den bei Carbanilierung in reinem DMSO erfolgenden Polymerabbau erklärt.

Der Zusatz von 2 mmol Py-TFA zum Carbanilierungsansatz von 113 mg ES-2 (entsprechend 0,7 mmol AGE) hatte eine  $P_w$ -Reduktion von 67,5 % gegenüber dem anaerob in Pyridin hergestellten Carbanilat zur Folge, während der  $P_w$ -Verlust bei den beiden in reinem DMSO synthetisierten Proben 51,3 und 51,7 % betragen hatte. Die bei den Umsetzungen in reinem DMSO eingesetzte Cellulosemenge betrug jeweils 0,7 mmol AGE, was bei einem Gesamt-Carboxylgruppengehalt der Probe ES-2 von  $34 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$  einer Menge an Carboxylgruppen von  $3,9 \mu\text{mol}$  in den Ansätzen entspricht. Dies sind lediglich 1,7 % der Menge an Carboxylgruppen, welche 2 mmol

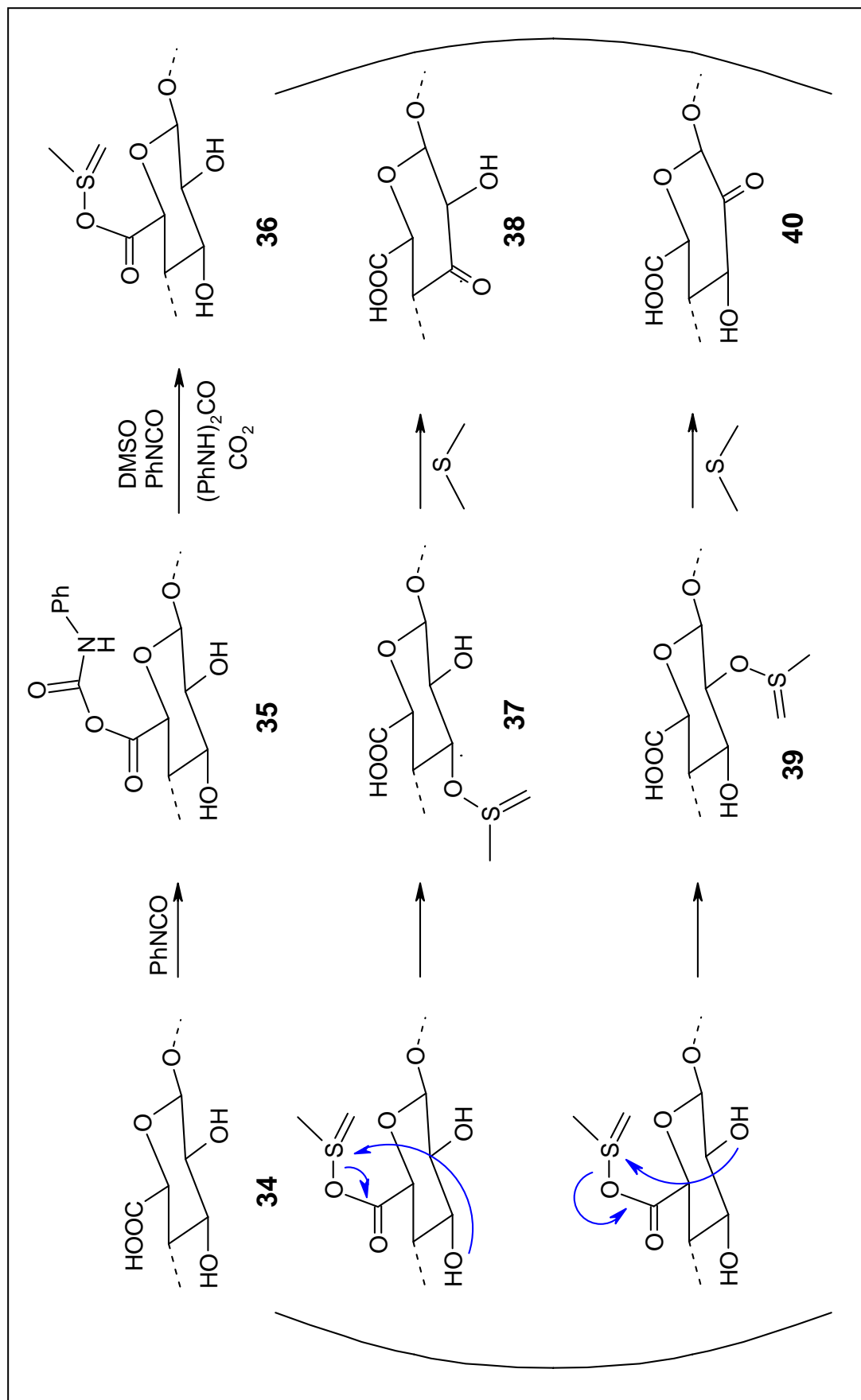
Py·TFA entspricht. Außerdem war die Menge der freien Carboxylgruppen in der Celluloseprobe aufgrund Lactonisierung wahrscheinlich noch geringer.<sup>129, 163</sup> Weiterhin wurde nachgewiesen, daß Py·TFA ein geeigneterer Katalysator der *Pfitzner-Moffatt*-Oxidation ist als MCA, deren  $pK_A$ -Wert etwa dem der 6-Carboxylcellulose entspricht (Kap. 5.6).

Das Ausmaß der bei Carbanilierung in reinem DMSO eingetretenen Oxidation muß daher deutlich geringer gewesen sein als das des bei Carbanilierung in DMSO / Py·TFA eingetretenen. Der mittels CCOA-Markierung und Fluoreszenzmessung abgeschätzte Gehalt an freien C=O-Gruppen des in DMSO-Py·TFA synthetisierten CTC betrug 50 bis 60  $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$  Cellulose, während dieser Wert für die in DMSO gewonnenen Proben bei etwa Null lag. Im Falle einer direkten Abhängigkeit der Depolymerisation vom Gesamt-Carbonylgruppengehalt der Polymermoleküle wäre daher durch die zugesetzte Menge an Py·TFA ein weit stärkerer als der beobachtete Ketten-Abbau zu erwarten gewesen. Als Ursache für die Depolymerisation in reinem DMSO kommt also nur die Bildung besonders labiler Strukturen in Betracht. Außerdem zeigte sich erneut, daß einfache Carbonyl-AGE unter den Synthesebedingungen eine relativ gute Stabilität aufweisen. Welches die oxidierten und besonders labilen Strukturen vermutlich sind, wird im folgenden erörtert.

Der Reaktionsablauf der Oxidation nach *Pfitzner-Moffatt* setzt die Bildung gemischter Säureanhydrid-Funktionen an den Carboxyl-AGE der Cellulose-Moleküle, gefolgt von der O-Acylierung des DMSO und anschließendem Austausch der Acyloxy- gegen Alkoxyreste voraus. Betrachtet man die Situation einer 6-COOH-AGE (**34** in **Abb. 5.10.1**), so können nach Bildung des Säureanhydrides **35** und O-Acylierung von DMSO Acyloxydimethylsulfonium-AGE **36** oder *N*-Phenylcarbamoyloxydimethylsulfonium-Ionen **12** (bzw. deren Ylid-Formen) entstehen (Kap. 5.5). Bei Bildung von Acyloxydimethylsulfonium-AGE findet ein anschließender Acyloxy-Alkoxy-Austausch mit der größten Wahrscheinlichkeit in räumlicher Nähe, vermutlich also auch an der gleichen AGE statt (Bildung von **37** oder **39**). Daraufgehend kann sich dann die Oxidation des C-3 oder C-2 vollziehen, so daß 6-Carboxy-3-keto-AGE und 6-Carboxy-2-keto-AGE gebildet werden (**38** oder **40**).

Aus sterischen Gründen ist die Bildung von **37** oder **39** jedoch nur schwer durch direkten nucleophilen Angriff der Alkohol-Sauerstoff-Atome der 2-OH- oder 3-OH-Gruppe am Schwefel-Atom von **36** möglich, denn sämtliche funktionellen Gruppen am Pyranring stehen äquatorial. Wahrscheinlicher ist daher die Bildung von Alkoxydimethylsulfonium-AGE durch einen konzertierten Mechanismus (**Abb. 5.10.2**).

Durch die Wiederholung der Oxidation kann die zweite sekundäre Hydroxylgruppe ebenfalls zur Carbonylgruppe oxidiert werden, so daß eine 2,3-Diketo-6-carboxy-AGE resultiert. Diese ist aufgrund der Häufung elektrophiler Zentren besonders labil. Ein vergleichbares Derivat ist das unter Umgebungsbedingungen instabile Methyl-6-



**Abb. 5.10.1** Möglicher Mechanismus einer intramolekularen *Pfitzner-Moffatt*-Oxidation an 6-COOH-AGE bei der Carbanilierung von Cellulose in DMSO. Der Ablauf ist jedoch aus sterischen Gründen kaum wahrscheinlich.

O-benzyl-4-O-methyl- $\beta$ -D-*erythro*-hex-2,3-diulopyranosid **41**,<sup>164</sup> welches vollständig als tautomeres Methyl-6-O-benzyl-4-O-methyl- $\beta$ -D-*glycero*-hex-3-eno-2-ulopyranosid **42** vorliegt (Abb. 5.10.3).<sup>147</sup>

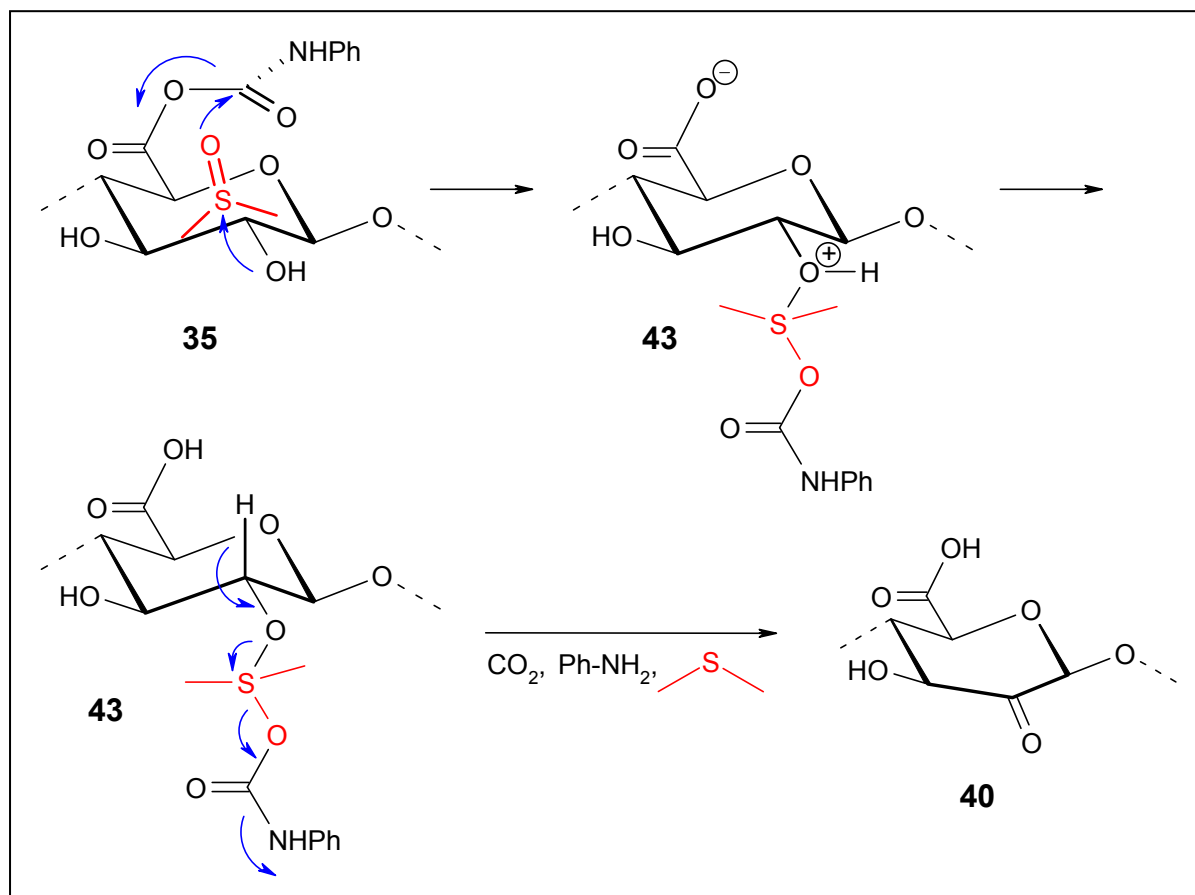


Abb. 5.10.2 Postulierter Mechanismus der Bildung einer 6-Carboxy-2-keto-AGE (40) nach einem konzertierten Mechanismus. Ausgehend vom gemischten Anhydrid (35) ist die Bildung einer Zwischenstufe (43) möglich, welche anschließend zur Carboxy-keto-AGE fragmentiert.

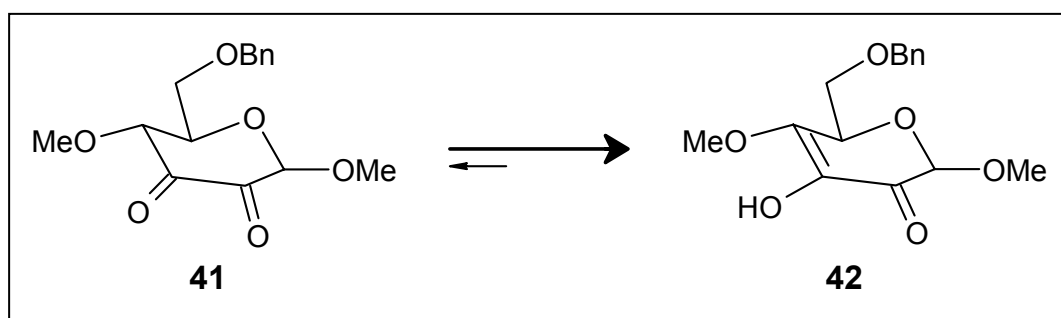
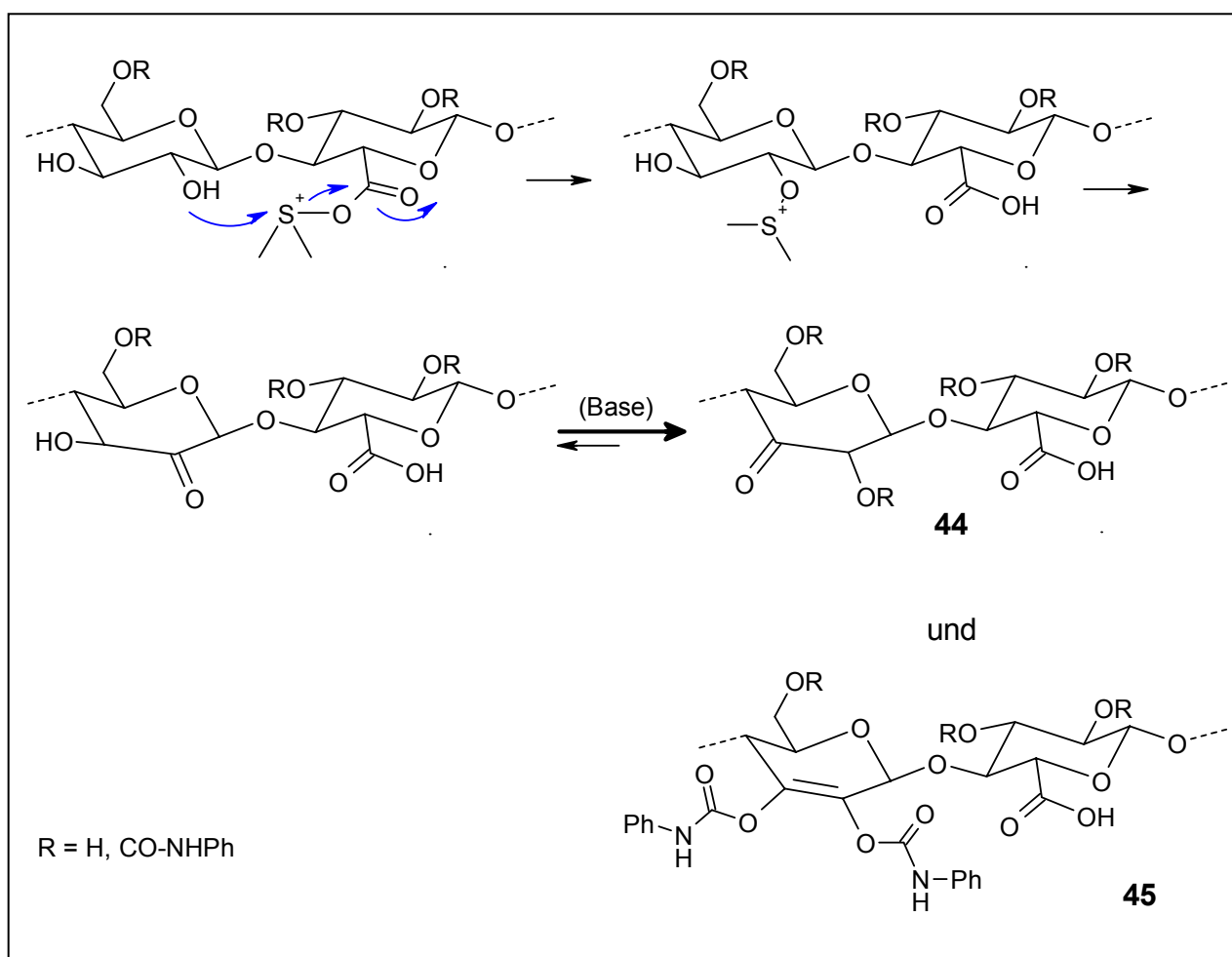


Abb. 5.10.3 Methyl-6-O-benzyl-4-O-methyl- $\beta$ -D-*erythro*-hex-2,3-diulopyranosid (41) im Gleichgewicht mit dem tautomeren Methyl-6-O-benzyl-4-O-methyl- $\beta$ -D-*glycero*-hex-3-eno-2-ulopyranosid (42).<sup>147</sup>

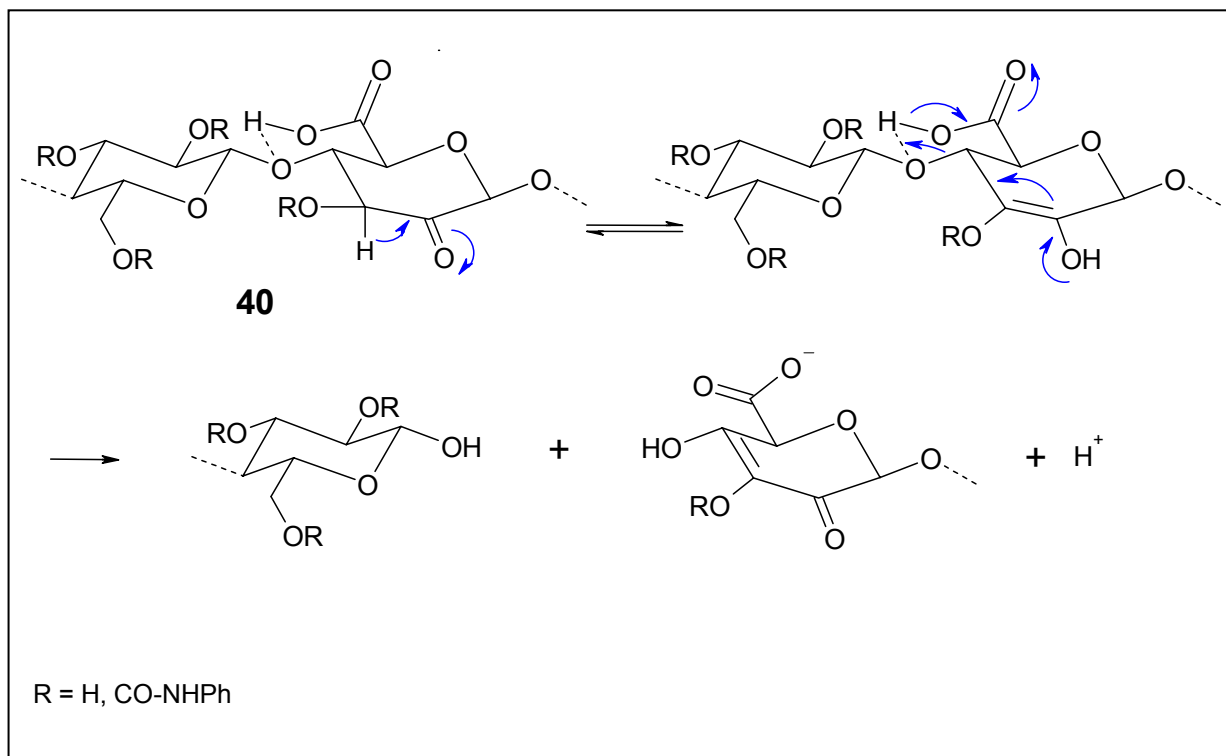
Als weitere Variation einer von 6-COOH-AGE ausgehenden *Pfitzner-Moffatt*-Oxidation ist die intracatenare Oxidation von Hydroxylgruppen wahrscheinlich, insbesondere an den im selben Cellulosemolekül benachbarten AGE (**Abb. 5.10.4**). Diese Variante der Oxidation ist sterisch leicht möglich, wie sich am Molekülmodell zeigt. Eine sich an die Bildung von **38**, **40**, **44** oder **45** anschließende  $\beta$ -Eliminierung bewirkt die Abspaltung der Cellulose-Kettenabschnitte von den C-Atomen 1 bzw. 4, wobei diese als Alkoholat- (bei **38**, **44** und **45**) bzw. Glycosylat-Gruppen (von **40** und **45**) eliminiert werden. Danach erfolgt die schnelle Protonierung der Abgangsgruppen.



**Abb. 5.10.4** Postulierte intracatenare Oxidation, ausgehend von einer Acyloxydimethylsulfonium-AGE. Anschließend ist eine basekatalysierte Umwandlung der 2-Keto-AGE in eine 3-Keto-AGE wahrscheinlich, da 3-Keto-AGE stabiler sind als 2-Keto-AGE.<sup>152</sup> Außerdem sollte es auch zur Bildung von Endioldicarbanilat-Strukturen (**45**) kommen.

Die intermediäre Ladungstrennung trägt wesentlich zur Aktivierungsenthalpie bei, welche jedoch deutlich verringert werden kann, indem eine zur  $\beta$ -Eliminierung konzentrierte Protonierung der eliminierten Anionen erfolgt. Eine in 6-Stellung befindliche

COOH-Gruppe ist hierzu in der Lage, so daß die Ketten-Spaltung an AGE, welche gleichzeitig Keto- und COOH-Gruppen enthalten (**38** und **40**), wesentlich erleichtert sein muß im Vergleich zu AGE, welche jeweils nur Carbonyl- und Carboxylgruppen enthalten (**Abb. 5.10.5**).



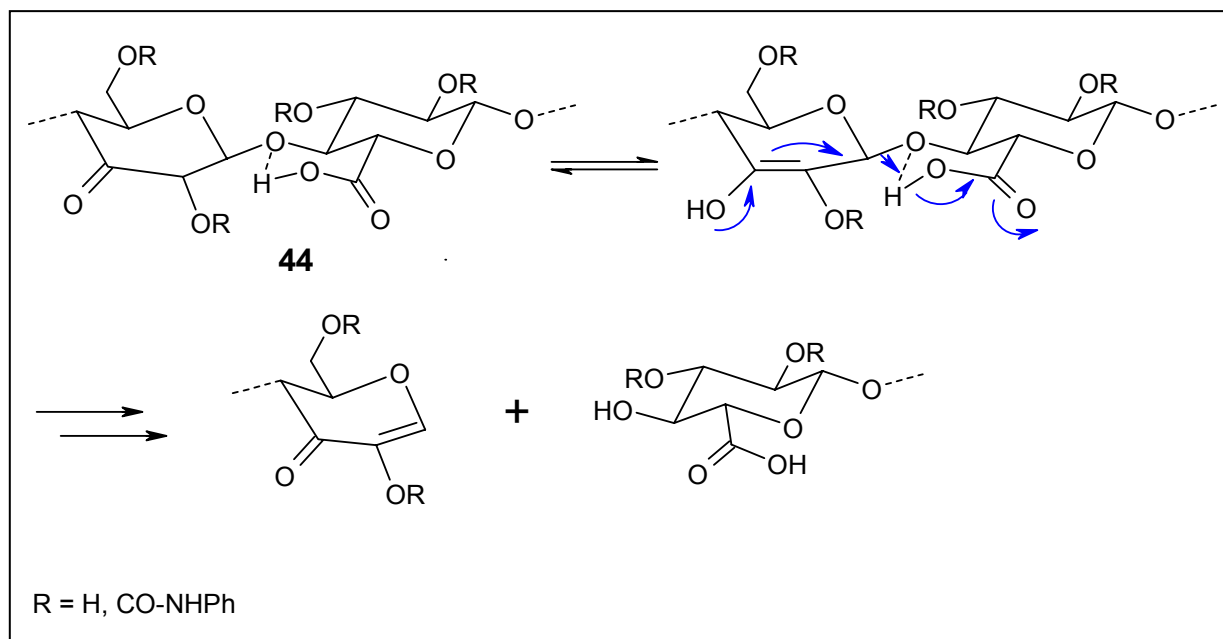
**Abb. 5.10.5 Wahrscheinliche intramolekulare Katalyse der  $\beta$ -Eliminierung an **40**. Im Eliminierungsschritt entsteht an Stelle eines Glycosylat-Anions ein energieärmeres Carboxylat-Ion.**

Ähnlich sind die Verhältnisse bei der  $\beta$ -Eliminierung an der doppelt oxidierten Anhydrocellobioseseinheit **44**, welche sich aus einer 6-COOH-AGE und einer 3-Keto-AGE zusammensetzt (**Abb. 5.10.6**).

Ein katalytischer Effekt wurde auch beim säurehydrolytischen Abbau von Cellulose beobachtet, wobei die Hydrolysegeschwindigkeit durch steigende Gehalte an Carboxylgruppen zunimmt.<sup>43, 44</sup> Derartige intramolekulare Katalyse, mit teils drastischen Steigerungen der Reaktionsgeschwindigkeiten, wurde ebenso bei Esterhydrolysen beobachtet.<sup>165</sup>

Ein weiterer, die Reaktion begünstigender Effekt ist bei der  $\beta$ -Eliminierung an **40** zu erwarten, weil sich die COOH-Gruppe hier zusätzlich zur Carbonylgruppe (C-2) in  $\beta$ -Stellung zum C-4 befindet und so die Abgangstendenz des Glycosylrestes vom C-4 erhöht (**Abb. 5.10.7**). Der Effekt ist auch noch nach Umsetzung von COOH-Gruppen mit PhNCO zu Anilid-Gruppen gegeben.



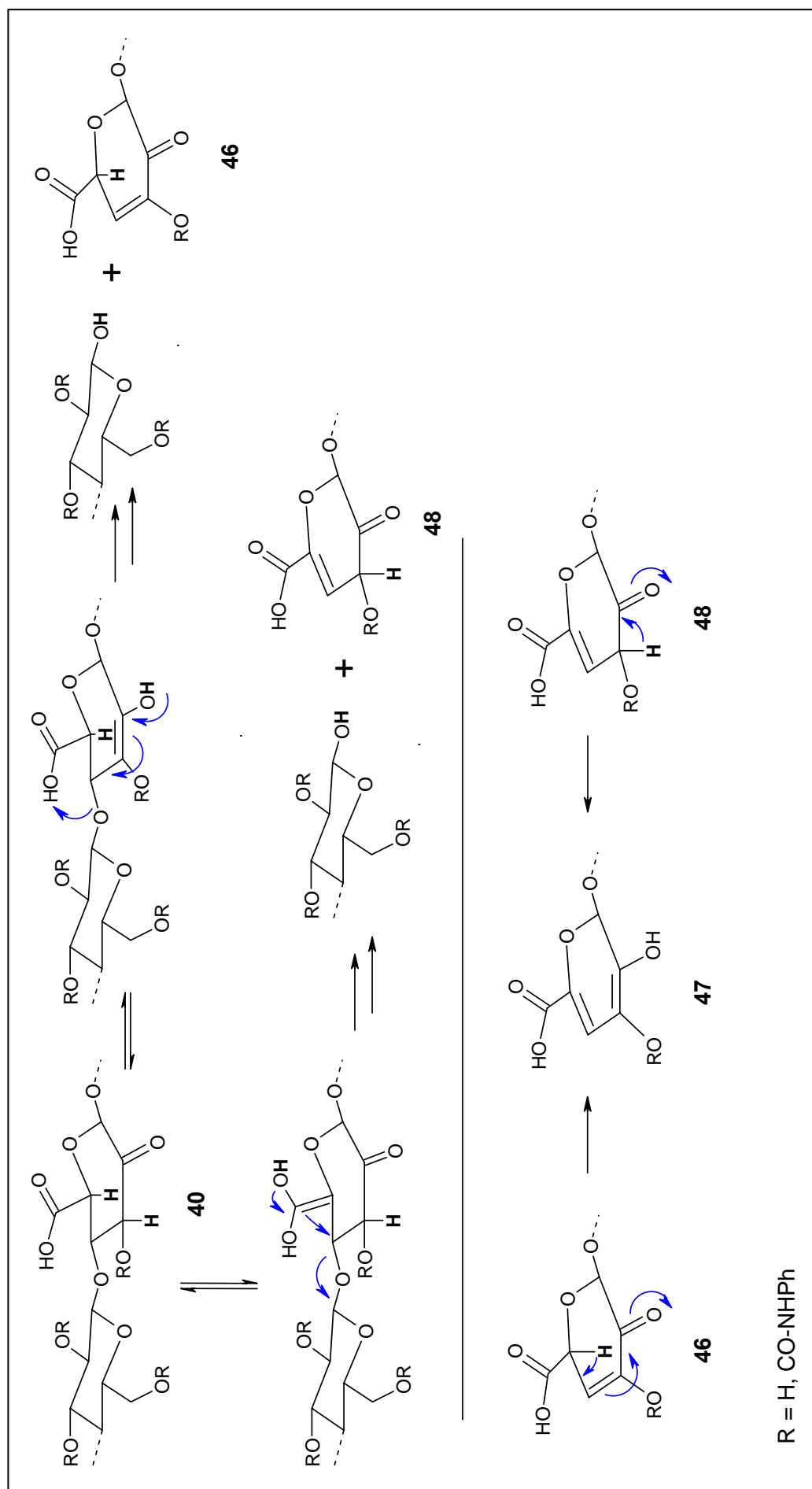


**Abb. 5.10.6** Wahrscheinliche intramolekulare Katalyse der  $\beta$ -Eliminierung an **44**, einer Anhydrocellobiose-Einheit, welche aus einer 6-COOH-AGE und einer 3-Keto-AGE besteht.

Das Erklärungsmodell zeigt Konsistenz mit Untersuchungen von *Evans et al.*, welche beobachteten, daß die starke Depolymerisation bei der Carbanilierung in DMSO-Pyridin-Gemischen ausschließlich *während* der Umsetzung stattfindet. So führte die Behandlung eines Linters (DP = 4.450) in einem DMSO-Pyridin-Gemisch ohne PhNCO lediglich zu sehr geringem Ketten-Abbau (der DP fiel hierbei innerhalb von 24 h auf 4.230), während die Carbanilierungen der Ausgangs-Cellulose in diesem Reaktionsmilieu CTC mit DP von 682 und 723 ergaben.<sup>17</sup>

Mit den in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnissen lassen sich weitere, aus der Literatur bekannte Befunde erklären, die von den Autoren nicht interpretiert werden konnten. So ist der bei Carbanilierung von Linters in reinem DMSO auftretende, relativ geringe Polymerabbau<sup>19</sup> mit den niedrigen Carboxylgruppen-Gehalten von Linters-Zellstoffen zu begründen,<sup>128</sup> wobei offensichtlich eine sehr ungleiche Verteilung der COOH-Gruppen entlang der Molekülketten und in Abhängigkeit vom Molekulargewicht vorlag. Die Verteilung funktioneller Gruppen in Celluloseproben ist in der Regel ungleichmäßig und für unterschiedliche Zellstoffe sicherlich unterschiedlich, wie sich an der Höhe des von der eingesetzten Cellulose abhängigen Abbaus in DMSO zeigte (Tab. 5.4.2). Zum jetzigen Zeitpunkt ist allerdings noch keine Methode verfügbar, mit welcher sich die Verteilung von Carboxylgruppen in Abhängigkeit vom Molekulargewicht der Cellulosemoleküle bestimmen läßt.

Das der von *Evans et al.* erprobte Zusatz von *N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) zu Carbanilierungsansätzen in DMSO zu keiner Verstärkung der Depolymerisation führte, erklärt sich durch das Vorhandensein von überschüssigem PhNCO, welches



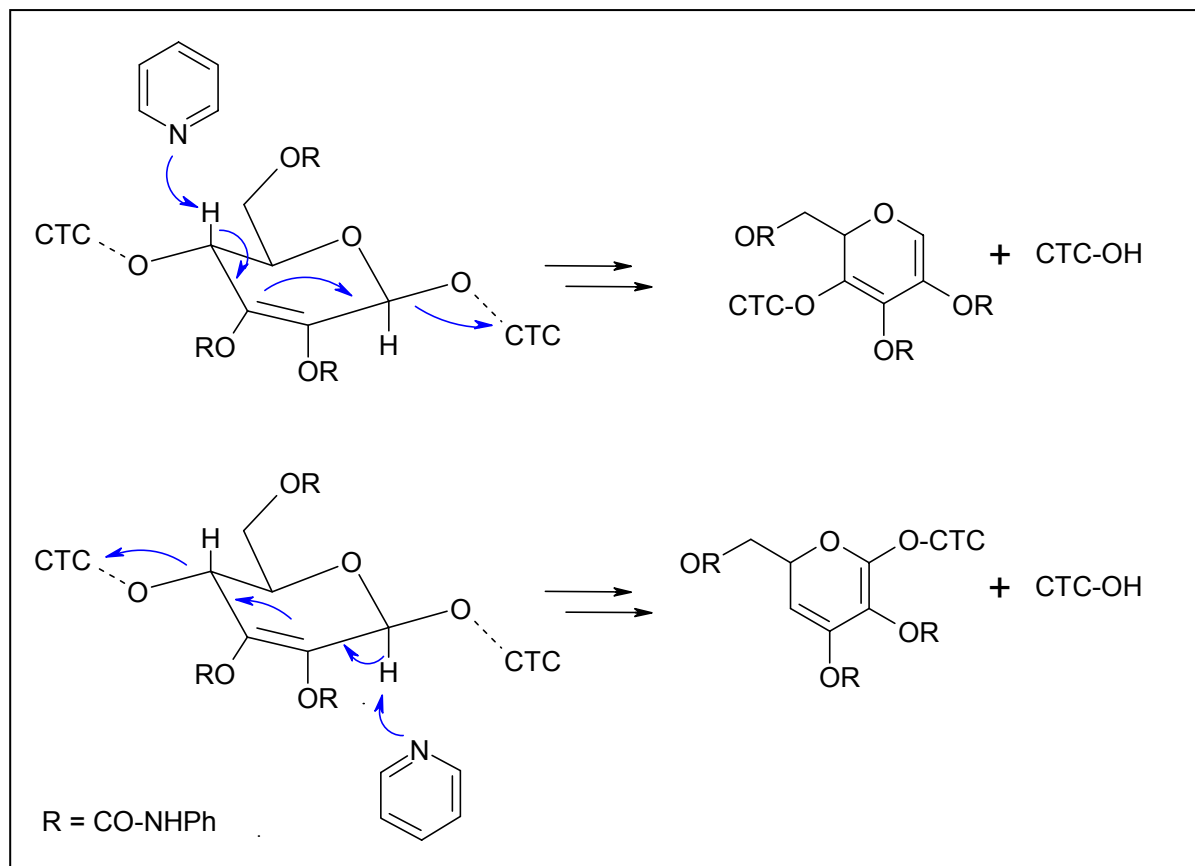
**Abb. 5.10.7** Zwei Möglichkeiten der Enolisierung von 40 und Kettenspaltung durch  $\beta$ -Eliminierung. In dem Folgeprodukt 47 ist die Ausbildung eines Systems von 3 konjugierten Doppelbindungen gegeben. Diese Konjugation bedeutet eine zusätzliche Triebkraft für die Eliminierung.

ein wesentlich elektrophileres Reagens ist, so daß auch der Oxidationsgrad des Polymers durch den DCC-Zusatz kaum angestiegen sein wird.<sup>17</sup>

Ein spezieller Lösungsmittelleffekt als Ursache für die Depolymerisation von Cellulose bei der Carbanilierung in DMSO konnte ausgeschlossen werden,<sup>17</sup> da das Phenyl-2,4,6-trimethyl- $\beta$ -D-ribo-hexo-3-ulopyranosid **32**, welches sehr leicht durch  $\beta$ -Eliminierung zerfällt, bei der Synthese in DMSO / DCC / Py-TFA nicht zersetzt wurde. Sein Zerfall wurde dagegen durch TEA bei der Synthese in DMSO / TFAA / TEA bewirkt (Kap. 5.9).

### 5.10.2 Depolymerisation bei der Carbanilierung in Pyridin

Die in Kap. 5.7 beschriebenen Befunde der quantitativen Bildung von Endioldicarbanilaten bei Umsetzung des Methyl-4-O-methyl- $\beta$ -D-ribo-hex-3-ulopyranosides **24** sowie nicht nachweisbarer Derivatisierung von CTC mit CCOA lassen den Schluß zu, daß die Ketogruppen der Cellulose bei der Reaktion mit PhNCO in Endioldicarbanilat-Strukturen überführt werden. Die beobachtete langsam erfolgende Depolymerisation kann dann nur durch vinyloge  $\beta$ -Eliminierung erfolgen (**Abb. 5.10.8**).



**Abb. 5.10.8** Vinyloge  $\beta$ -Eliminierung an 2,3-Endioldicarbanilat-AGE in CTC als wahrscheinlicher Mechanismus der Depolymerisation in Pyridin.

Weiterhin konnte gezeigt werden, daß es bei der Carbanilierung in Pyridin zur Depolymerisation nach radikalischen Mechanismen kommt, wenn die Ausgangscellulose auf verschiedene Weise oxidativ vorbehandelt oder die Derivatisierung in Gegenwart von Fe-Ionen aerob durchgeführt wird. Für diese Abbaureaktionen können keine eindeutigen Mechanismen angegeben werden, da auf eingehende mechanistische Studien verzichtet wurde. Der oxidative Abbau läßt sich durch eine anaerobe Arbeitsweise auf einfache Weise unterbinden.

### 5.10.3 Depolymerisation bei der Nitrierung von Cellulose

Der Vergleich der  $P_w$  durch polymeranaloge Carbanilierung in Pyridin und durch Nitrierung erhaltener Derivate von FS und ES-2 zeigt eine sehr gute Übereinstimmung der Werte (um 1 % bzw. 3 % höhere  $P_w$  der Nitrate). Beide Celluloseproben wurden außerdem in DMAc-LiCl direkt gelöst, wobei die Abweichungen der  $P_w$  ebenfalls nur gering waren (um je ca. 3 % niedrigere  $P_w$  der gelösten Cellulosen).

In früheren Arbeiten wurden Nitrierung und Carbanilierung (in Pyridin) miteinander verglichen, wobei die erhaltenen Nitrate deutlich verringerte  $P_w$  aufwiesen.<sup>7, 8</sup> Bei Untersuchung einer größeren Anzahl an Cellulose-Proben fanden *Philipp et al.* eine Abhängigkeit der Depolymerisation vom  $P_w$ .<sup>7</sup> Der Abbau stieg mit zunehmendem  $P_w$  an, und es konnten Abbaufaktoren angegeben werden. Für FS und ES-2 mit einem  $P_w$  von 2.330 bzw. 1.690 errechnen sich bei Zugrundelegung der angegebenen Beziehung Abbaufaktoren von ca. 1,7 bzw. 1,5, was einer Depolymerisation bei der Nitrierung von 41 % bzw. 33 % entspräche.

Daß in der vorliegenden Arbeit kein Abbau bei der Nitrierung gefunden wurde, muß demnach seine Ursache in den methodischen Verbesserungen bei der Nitrierung haben. Die Nitrierung wurde nach *Saake et al.* bei 0 °C und - wegen des Gehaltes an Metaphosphorsäure - bei völliger Wasserfreiheit der Nitriersäure durchgeführt.<sup>8</sup> Im Unterschied zur Methode von *Saake et al.* wurden die Nitrate jedoch so abgetrennt, daß ein gleichzeitiger Kontakt mit Nitriersäure und Luft weitestgehend vermieden wird. Damit werden oxidative Abbaureaktionen unterdrückt, während Abbau durch Säurehydrolyse durch die Wasserfreiheit des Gemisches verhindert wird. Der in früheren Arbeiten festgestellte Ketten-Abbau wird demnach vermutlich durch Oxidationsprozesse ausgelöst worden sein. So sind v.a. radikalische Oxidationsreaktionen durch das in Salpeter- und Nitriersäure stets enthaltene  $\text{NO}_2$  vorstellbar. Es wurde festgestellt, daß  $\text{NO}_2$  die Oxidation primärer Hydroxyl- zu Carboxylgruppen bewirkt.<sup>53</sup> Durch Zutritt von  $\text{O}_2$  wird der Oxidationsgrad erhöht und auch das Produktspektrum verändert. So wurde gezeigt, daß die Eigenschaften  $\text{NO}_2$ -oxidierter Cellulose stark verändert sind, wenn  $\text{O}_2$  bei der Oxidation anwesend ist.<sup>54</sup> Neben Carboxyl- entste-

hen so auch Carbonylgruppen, wobei es sich dabei vorrangig um 2,3-Dialdehyd-Einheiten handelt, welche auch bei der Oxidation von Cellulose mit Perjodsäure entstehen.<sup>54</sup> Die Oxidation mit  $\text{NO}_2$  (und  $\text{O}_2$ ) führt auch zu teilweise mehrfach oxidierten AGE in den Cellulose-Ketten, für welche eine sehr geringe Stabilität anzunehmen ist. So konnte z.B. die Bildung von 6-Carboxy-2,3-diketo-AGE nachgewiesen werden.<sup>55</sup> Dies deckt sich mit der Erwartung, daß Oxidationsreaktionen an Cellulose am schnellsten an oxidierten AGE ablaufen, weil H-Abstraktionen in  $\alpha$ -Stellung zu Carbonyl- und Carboxylgruppen erleichtert sind.

Solvolyseprozesse durch  $\text{H}^+$  oder Nitronium-Ionen ( $\text{NO}_2^+$ ) treten unter den applizierten Derivatisierungsbedingungen offensichtlich nicht auf.

### 5.11 Standardmethode zur Carbanilierung von Cellulose

Die Carbanilierung von Celluloseproben wird bei 70 °C in Pyridin unter anaeroben Bedingungen durchgeführt, wobei der Zeitraum der Umsetzung möglichst kurz sein soll. Akzeptabel sind Umsetzungen über einen Zeitraum bis zu 2 Tagen. Mit den hier erarbeiteten Methoden der Voraktivierung und Reaktionsführung wurde eine Umsetzungszeit von  $\frac{1}{2}$  d für die eingesetzten Chemiezellstoffe erreicht. Die Vorbehandlung mit Wasser wird dafür bis zur völligen Desintegration der Cellulose durchgeführt, was am günstigsten durch Rühren über Nacht erfolgt. Anschließend wird eine Vakuumtrocknung bei RT oder eine Lyophilisation vorgenommen. Vor Zugabe von PhNCO wird die Celluloseprobe intensiv mit Pyridin benetzt, was durch Evakuieren und Rühren geschieht. Danach wird PhNCO zugegeben und die Umsetzung durch Erwärmen gestartet. Der Einsatz eines genügend großen Überschusses an PhNCO ist notwendig, da dieses in Nebenreaktionen abreagiert. PhNCO wird in der 25-fachen molaren Menge bezüglich der OH-Gruppen der Cellulose eingesetzt. Das Mengenverhältnis von Cellulose zu Lösungsmittel ist mit etwa 1 : 500 (w/v) optimal bemessen. Entsprechend werden z.B. 100 mg Cellulose in einem 100 ml Schlenk-Gefäß in 50 ml Pyridin mit 5 ml PhNCO umgesetzt.

Die Aufarbeitung wird zwei- bis dreimal nach der Methode von *Evans et al.* durchgeführt. Zur Ermittlung der Zusammensetzung mittels EA muß dagegen mindestens drei-, besser viermal gefällt werden, wobei die Entfernung niedermolekularer Begleitsubstanzen mittels SEC oder NMR-spektroskopisch verfolgt werden kann.

## 6 Zusammenfassung und Ausblick

Die Ermittlung von Molmassen und MWD von Zellstoffen erfordert deren Auflösung oder aber die Derivatisierung unter Erhalt löslicher Derivate, wobei diese Operationen polymeranalog erfolgen müssen. Üblicherweise kommen dabei Methoden der Nitrierung, Carbanilierung sowie der Direktlösung in DMAc-LiCl zur Anwendung. Die Carbanilierung stellt daher die Methode mit dem größten Potential dar, denn die Carbanilate vereinen eine Reihe positiver Eigenschaften (gute Stabilität, große Massenzunahme bei der Synthese, hohes  $dn/dc$ , UV-Absorption). Die bei Aufnahme der Arbeiten publizierten Methoden der Carbanilierung weisen jedoch große Unzulänglichkeiten auf. Zum einen wurde meist nur ein mangelhafter Umsatz der Celluloseproben erreicht, zum anderen gelang es nur selten, die Derivatisierungen polymeranalog durchzuführen. Außerdem war über die ablaufenden Abbaureaktionen noch nichts bekannt.

In Kenntnis der geschilderten Probleme bei der Carbanilierung von Cellulose ergaben sich die Zielstellungen dieser Arbeit. Zu Beginn sollten Maßnahmen zur Verbesserung der Reaktivität von Cellulose untersucht werden, denn erste Versuche, die entsprechend publizierter Methoden durchgeführt wurden, hatten gezeigt, daß öfters keine vollständige Auflösung von Cellulose in den Reaktionsansätzen erfolgte. Die so erarbeiteten Arbeitstechniken sollten daraufhin auf das Auftreten von Polymerabbau überprüft werden, wobei zu klären war, welches die Ursachen für Depolymerisationsprozesse sind. Zu diesem Zweck waren ergänzende Untersuchungen an Modellsystemen auszuführen, um mechanistische Details von Depolymerisationsprozessen (insbesondere bei Derivatisierung in DMSO) in Kenntnis zu bringen. Die Carbanilierung in DMSO stand deshalb im Focus der Arbeit, weil DMSO hinsichtlich der Reaktivität von Celluloseproben das am besten geeignete reine Reaktionsmedium ist.

Mit den gewonnenen Erkenntnissen war eine Methode zu erarbeiten, welche eine vollständige Umsetzung von Celluloseproben unter Vermeidung von Abbau sicherstellt.

Für die Untersuchungen zur Reaktivität von Cellulose wurden drei Chemiezellstoffe eingesetzt und in verschiedenen LM carbaniliert. Die Reaktivität in den verwendeten LM wurde dabei wie folgt gefunden: Pyridin-LiClO<sub>4</sub> [bei LMA von NH<sub>3</sub>(I)] > DMSO > Pyridin >> DMF, DMAc, DMAc-LiCl. Lösungen von LiClO<sub>4</sub> in Pyridin wurden in dieser Arbeit erstmals für die Carbanilierung von Cellulose eingesetzt, wobei infolge intensiven LMA nach der NH<sub>3</sub>-Aktivierung völlige Auflösung von Cellulose innerhalb weniger Minuten gelang.

Verschiedene Methoden der Vorbehandlung und Voraktivierung der Ausgangsproben sowie Variationen der Reaktionsführung wurden erprobt, um die Reaktivität der Cellulose-Materialien zu steigern. Als sehr wirkungsvoll erwies sich die mehrstündige

Voraktivierung durch Wasser-Quellung bei RT, Vakuumtrocknung bei RT und die anschließende intensive Benetzung mit dem zur Umsetzung verwendeten LM. Die Benetzung der Cellulose geschieht durch deren möglichst vollständige Entgasung und ist ausschlaggebend für den Syntheserfolg.

Mit der Kombination der genannten Verfahrensschritte war es möglich, die verwendeten Celluloseproben vollständig in Lösung zu bringen, sofern DMSO oder Pyridin als Reaktionsmedien verwendet wurden. Die für den Erhalt vollkommen klarer Reaktionslösungen notwendigen Zeiten lagen bei ca. 6 h wenn DMSO verwendet wurde und ca. 12 h für Pyridin. Die Substitutionsgrade der so erzeugten Carbanilate lagen bei 2,9 bis 3,0. Demgegenüber kamen die Umsetzungen der nicht-voraktivierten Celluloseproben nach 1 bis 2 d zum Stillstand, und auch durch fortgesetztes Rühren und Temperieren konnten keine klaren Lösungen erhalten werden.

Daß die DS der Carbanilate geringfügig vom theoretischen Wert von 3,0 nach unten abwichen, deutet auf das Vorliegen geringer unvollständig derivatisierter Anteile hin. Dies hatte jedoch keinen signifikanten Einfluß auf die Ergebnisse der P - Bestimmung.

Das in der vorliegenden Arbeit erarbeitete Verfahren ist einfacher und deutlich wirkungsvoller als die von *Evans et al.* angewandte Aktivierung mit flüssigem  $\text{NH}_3$  mit LMA gegen Pyridin, bei dessen Erprobung keine klaren Lösungen erhalten wurden.

Die Reaktivität der Celluloseproben hing für alle untersuchten LM entscheidend von deren Benetzung ab. War sie nicht ausreichend, kam es nur zu langsamer oder unvollständiger Auflösung. Als Grund dafür wird die Desaktivierung nicht ausreichend benetzter Anteile infolge der Wärmeeinwirkung angesehen, während es im Fall intensiver Benetzung mit LM durch Temperaturerhöhung zu einer Verbesserung der Quellung kommt. Desaktivierte Anteile der Cellulose lösen sich auch nicht mit Verlängerungen der Reaktionszeit, weshalb ihr Auftreten von vornherein vermieden werden muß. Besonders interessant war in diesem Zusammenhang die Analyse zweier Carbanilate, welche aus einer nicht-voraktivierten, mittels Kaffeemühle gemahlener Celluloseprobe in Pyridin präpariert wurden. Die Analyse mittels SEC-MALLS in THF ergab deutlich größere Werte für  $P_w$  im Vergleich zu den Carbanilaten, welche nach guter Voraktivierung in Pyridin präpariert waren. Die Analyse mittels SEC-MALLS in DMAc-LiCl zeigte jedoch genau das Gegenteil: durch die Mahlung war es zu einem Abbau gekommen und die nicht erfolgte Voraktivierung hatte Aggregationen zur Folge, welche nicht in THF, jedoch in DMAc-LiCl aufgebrochen wurden. Die Bedeutung einer guten Voraktivierung wird mit diesem Ergebnis noch einmal unterstrichen.

Bei der Untersuchung der Reinigungsmethode von *Evans et al.*, zeigte sich, daß eine einmalige Fällung der Reaktionsansätze nicht zur vollkommenen Abtrennung der niedermolekularen Nebenprodukte führt, was etwa für Bestimmungen des DS mittels

Elementaranalyse bedeutsam ist. Vor Durchführung derartiger Analysen ist eine viermalige Umfällung in die 10-fache Menge Methanol-H<sub>2</sub>O (70:30, v,v) nötig. Alle weiteren in der Literatur angeführten Operationen zur Abtrennung der Carbanilate von den niedermolekularen Begleitsubstanzen waren bereits nach dem Studium einiger weiterer Publikationen abzulehnen. Für Fällungen in reine organische LM wurden dort große Verluste an kurzkettingen CTC-Molekülen beschrieben, während Fällungen in Wasser aufgrund der sehr geringen Löslichkeit der Nebenprodukte Diphenylharnstoff und Triphenylcyanursäure vollkommen nutzlos sind.

Eine Anzahl der präparierten Carbanilate wurde mittels SEC charakterisiert. Die gewonnenen Erkenntnisse ließen Rückschlüsse auf verschiedene Depolymerisationsprozesse zu. Sie zeigten aber auch, daß bei entsprechender Arbeitsweise die polymeranaloge Umsetzung möglich ist. Dies wird mit der jeweils guten Übereinstimmung der  $P_w$  entsprechend synthetisierter Carbanilate der Celluloseproben FS und ES-2, der in DMAc-LiCl gelösten Cellulosen sowie der Nitrate dieser Proben belegt. Die Carbanilierung wurde dabei nach guter Voraktivierung durch Umsetzung bei 70 °C über kurze Zeitdauern (½ bis 2 d) und unter anaeroben Bedingungen erreicht. Ebenso wird mit diesem Ergebnis die Güte der verwendeten Nitriermethode unterstrichen.

$P_w$  und MWD in Pyridin bei Anwendung gleicher Reaktionszeiten und -temperaturen hergestellter Carbanilate waren praktisch identisch, die Präparationen also gut reproduzierbar. Bei Carbanilierung in Pyridin und DMSO verringerten sich jedoch mit zunehmender Umsetzungsdauer und -temperatur die  $P_w$  allmählich. Aus diesem Grund wurde versucht, die Umsetzungstemperatur möglichst weit abzusenken, was jedoch wegen der ebenfalls absinkenden Reaktivität der Cellulose nur begrenzt möglich war. Bei der Carbanilierung in Pyridin ließen sich jedoch standardmäßig 70 °C anwenden, was eine Absenkung um 10 K gegenüber den meistens publizierten 80 °C entspricht.

Das Ergebnis des allmählich erfolgenden Polymerabbaus in Pyridin konnte auf  $\beta$ -Eliminierung an Carbonyl-AGE zurückgeführt werden, da eine NaBH<sub>4</sub>-Reduktion der Ausgangs-Cellulose zur Unabhängigkeit des  $P_w$  von der Umsetzungsdauer führte. Da die  $\beta$ -Eliminierung basekatalysiert ist, erklären sich hiermit auch die Befunde von *Evans et al.*, welche die Depolymerisation bei der Carbanilierung in Gemischen aus DMSO bzw. Pyridin mit verschiedenen Aminen beschrieben. Dabei korrelierte die Depolymerisation teilweise mit der Basizität der eingesetzten Amine. Der Befund des stets stärkeren Polymerabbaus bei Carbanilierung in reinem DMSO gegenüber Pyridin erklärt sich jedoch keineswegs mit reiner  $\beta$ -Eliminierung, denn DMSO besitzt im Vergleich zu Pyridin praktisch keine basischen Eigenschaften.

Polymerabbau und Vernetzung unter Beteiligung von molekularem Sauerstoff wurde an oxidativ vorbehandelten Celluloseproben (Oxidation mit saurer Chlorit- bzw. Per-



jodat-Lösung) sowie durch die Gegenwart von  $\text{Fe}^{3+}$  beobachtet und ließ sich durch die Anwendung streng anaerober Bedingungen bei der Carbanilierung vollständig verhindern. Auf diese Weise ergibt sich eine Möglichkeit der polymeranalogen Derivatisierung oxidativ vorbehandelter bzw. vorgeschädigter sowie Schwermetallkontaminierter Celluloseproben. So ist es nun z.B. möglich, den Polysaccharidanteil von Papierzellstoffen zu analysieren, wenn nach der Entfernung des Lignins mittels saurer  $\text{NaClO}_2$ -Lösung die Carbanilierung in Pyridin unter anaeroben Bedingungen vorgenommen wird. Dies war entsprechend einer publizierten Methode angeblich bereits möglich, doch wurde die Carbanilierung dort nicht unter  $\text{O}_2$ -Ausschluß durchgeführt, weshalb mit Sicherheit Kettenabbau stattfand.

Trockene Mahlung der Ausgangs-Cellulose führte zu deutlicher  $P_w$ -Reduktion, während die Behandlung von Cellulose-Suspensionen mit Ultraschall über 10 min keine meßbare Depolymerisation bewirkte. Eine bereits kurze Behandlung mit Ultraschall (z.B. 1 min) führte jedoch zu einer effizienten Unterstützung der Benetzung im Lösungsmittel der Umsetzung und ist daher zu empfehlen.

Vollständige Umsetzung in DMAc-LiCl konnte aus dem Grund mangelnder Reaktivität nicht erreicht werden. Weiterhin führte die Carbanilierung in DMAc-LiCl oder Pyridin-LiClO<sub>4</sub> zu erheblichem, höchstwahrscheinlich hydrolytischem Ketten-Abbau. Eine polymeranaloge Derivatisierung in Pyridin-LiClO<sub>4</sub> ist somit nur bei völligem Ausschluß von  $\text{H}_2\text{O}$  möglich, was praktisch jedoch nur schwer zu realisieren ist.

Bei Carbanilierung in DMSO fand stets Ketten-Abbau statt, dessen Ausmaß dabei in ausgeprägter Weise von der Ausgangs-Cellulose abhängig war. Für die Carbanilate der Cellulose-Probe FS lag er bei 10 %, für ES-1 und ES-2 bei 76 % bzw. 52 %. Vermutlich ist der bei den identisch hergestellten Eukalyptuscellulosen gefundene Unterschied in der Depolymerisation auf Variation der Carbanilierungsbedingungen zurückzuführen.

Im Gegensatz zur Carbanilierung in Pyridin führte eine Reduktion der Ausgangs-Cellulose mit  $\text{NaBH}_4$  (Probe FS) bei Einsatz von DMSO nicht zur Verhinderung der Depolymerisation. Dies zeigt klar, daß die in der Ausgangs-Cellulose enthaltenen Carbonylgruppen nicht die Ursache für den in DMSO spezifischen Polymerabbau sind. Vielmehr deuten alle Ergebnisse darauf hin, daß infolge der Umsetzung in DMSO die Bildung von AGE bzw. Anhydrocellobioseeinheiten (ACE) erfolgt, welche gleichzeitig Carboxyl- und Carbonylgruppen enthalten und damit labiler sind als Carbonyl- oder Carboxyl-AGE (Kap. 5.10). Die Entstehung derartig mehrfach oxidierter AGE und ACE erfolgt durch *Pfitzner-Moffatt*-Oxidation, was sich aus den Ergebnissen von NMR-Untersuchungen an Modellsystemen, entsprechender Oxidationsansätze sowie spezieller Carbanilierungsversuche ergab. So wurden mittels NMR-Spektroskopie und in Oxidationsversuchen Modellmischungen aus DMSO und PhNCO, mit und ohne Carbonsäurezusätze untersucht. Mittels  $^1\text{H}$ -NMR konnten die

erwarteten labilen Dimethylsulfoniumionen sowie zwei aus Dimethylsulfoniumionen gebildete Reaktionsprodukte identifiziert werden. Die Oxidationsversuche mit Methanol als Substrat zeigten, daß die Ausbeuten an Formaldehyd die gleiche Abhängigkeit von der Acidität bzw. Basizität der übrigen Reagenzien aufweisen wie bei der von *Pfitzner* und *Moffatt* beschriebenen Oxidation von Alkoholen mit DMSO, DCC und verschiedenen Säurezusätzen. Daraus wurde auf einen dieser Reaktion analogen Mechanismus geschlossen.

Daß die *Pfitzner-Moffatt*-Oxidation tatsächlich ein notwendiger Schritt für die Depolymerisation bei Carbanilierung in DMSO ist, wird mit der starken Inhibierung des Polymerabbaus durch den Zusatz von 1,8-Bis(dimethylamino)-naphthalin (Protonenschwamm) belegt. Die sich daran anschließende eigentliche Abbaureaktion ist die  $\beta$ -Eliminierung. Sie findet unter den Bedingungen der Carbanilierung ausschließlich an oxidierten AGE statt, was mit der vollkommenen Stabilität nicht-oxidierter Modellverbindungen gegenüber einem DMSO-NMI-Gemisch bewiesen wurde. Die entsprechenden oxidierten Modellverbindungen wurden dagegen bereits bei RT von sauren und basischen Reagenzien (Kieselgel bzw. Triethylamin) schnell zersetzt.

Die Carbonylgruppen von Cellulose lassen sich nicht durch Umsetzung daraus hergestellter Carbanilate mit dem Carbonylgruppenreagens CCOA bestimmen, weil sie nicht mehr frei, sondern als carbanilierte Halbacetal- und Endiolgruppen vorliegen.

In Carbanilaten frei vorliegende Carbonylgruppen lassen sich durch Derivatisierung mit CCOA und Fluoreszenzspektroskopie aufgrund der Bildung zusätzlicher Fluorophore nur in Verbindung mit der SEC bestimmen. Bei bestimmten Derivatisierungsbedingungen mit dem Marker konnte allerdings eine Abschätzung der Gehalte auch ohne Einsatz einer SEC vorgenommen werden, wobei die in reinem Pyridin oder DMSO synthetisierten CTC keine freien Carbonylgruppen enthielten. Dagegen wurde für eine in DMSO unter Zusatz von Py·TFA hergestellte Probe der Gehalt an freien Carbonylgruppen mit ca. 50 bis 60  $\mu\text{mol}$  (bezogen auf ein Gramm Cellulose) bestimmt. Dieses Ergebnis zeigte, daß die in der Ausgangscellulose vorhandenen Carbonylgruppen bei der Carbanilierung vollständig maskiert werden, was mit nachfolgenden Modelluntersuchungen bestätigt wurde. So liegen die reduzierenden Endgruppen praktisch vollständig in halbacetalisierter Form vor, deren Carbanilierung stabile Strukturen ergibt. Ketogruppen an Zuckern enolisieren leicht, wobei sich die entstehenden Endiole durch die Reaktion mit PhNCO zu entsprechenden Endioldicarbanilaten umsetzen. Unter dem Einfluß der elektronenziehenden Ketogruppe kann es dabei zu Epimerisierungen an den  $\alpha$ -C-Atomen kommen. So bildeten sich bei der Umsetzung einer Modellverbindung für 3-Keto-AGE quantitativ 2 epimere 2,3-Endioldicarbanilate. Eine Geometrieoptimierung der beiden von der Modellverbindung möglichen Endiole (2,3- und 3,4-Endiol) mit einer DFT-Methode ergab, daß ausschließlich 2,3-Endiol gebildet wird. Dies war mit dem Ergebnis des Experimentes

konsistent.

Die Oxidation primärer OH-Gruppen bei Carbanilierung in DMSO-Py-TFA äußerte sich durch die Bildung von Langkettenverzweigungen (LKV) an den Makromolekülen, was sich mit der Bildung von Halbacetalen aus Aldehyd- und OH-Gruppen und Carbanilierung der Halbacetal-OH-Gruppen erklärt. Hingegen führte die Carbanilierung in reinem DMSO nicht zu nachweisbarer Bildung von LKV. Dies zeigt nochmals, daß der Oxidationsgrad durch die in reinem DMSO nur in geringem Ausmaß ablaufende *Pfitzner-Moffatt*-Oxidation nicht meßbar zunimmt.

Carbanilate, die in DMSO hergestellt wurden, wiesen jedoch stets eine abweichende  $\log R_g - \log P$  - Beziehung im Vergleich zu Carbanilaten auf, deren Synthese in Pyridin erfolgte. Während die Exponenten  $a(R_g)$  sogar etwas höher ausfielen als jene der in Pyridin präparierten CTC, waren die Makromoleküle deutlich kompakter, was auf eine laterale Aggregation der Polymerketten hinweist. Dieser Effekt ist momentan jedoch noch ungeklärt.

Der besondere Wert der in der vorliegenden Arbeit erhaltenen Ergebnisse liegt u.a. darin, daß die aufgefundenen Mechanismen der Depolymerisation des Cellulosepolymers ebenso bei anderen Umsetzungen von Cellulose sowie weiterer Polysaccharide zu erwarten sind. So wird insbesondere bei Derivatisierungen mit Elektrophilen in DMSO ein Polymerabbau für carboxylgruppenhaltige Polymere vorhergesagt. Weiterhin muß für Reaktionen in Gegenwart von Luftsauerstoff mit Abbau gerechnet werden, wenn Polymerproben bestimmte Mengen an Gruppen enthalten, welche Radikale generieren können. Insbesondere sind dies Peroxidgruppen, welche sich infolge Lagerung oder durch oxidative Vorbehandlungen bilden können. Schwermetallionen führen zum gleichen Ergebnis.

Zudem ergibt sich, daß Versuche der Derivatisierung von Carbonylgruppen mit entsprechenden Reagenzien an Carbanilaten mit Sicherheit auch an anderen Carbamaten sowie weiteren Derivaten von Cellulose und anderen Polysacchariden ohne Erfolg bleiben werden. Der Grund dafür ist, daß sich die ursprünglich vorhandenen Carbonylgruppen bei der Derivatisierung von Polysacchariden zu Halbacetal- und Endiolderivaten umsetzen.

Eine weitere Verfeinerung der angegebenen Methode zur polymeranalogen Carbanilierung könnte mit einer polymeranalogen und vollständigen Reduktion der Carbonylgruppen der Ausgangscellulose erreicht werden. Auf diese Weise wären Verlängerungen der Umsetzungszeiten möglich, welche eventuell nötig sind, um geringer reaktive Proben zu derivatisieren.

Weiterhin wäre die Ausarbeitung eines alternativen Aufarbeitungsverfahrens für die Reaktionsansätze von Interesse, da es durch die Fällungen zu Verlusten an sehr

kurzkettigen Anteilen kommt, wodurch v.a. Bestimmungen von  $M_n$  verfälscht werden. Prinzipiell bietet sich hier die Analyse der eingengten Reaktionsansätze mittels SEC-MALLS an, doch steht zu befürchten, daß die SEC-Säulen dabei Schaden nehmen, zudem deutlich größere Mengen an Substanz auf die Säulen aufzugeben sind als bei Analysen reiner Polymere.

## 7 Experimentelles

### 7.1 Instrumentelle Analytik

**Fluoreszenzspektroskopie** Für die Aufnahme von Fluoreszenzspektren CCOA-derivatisierter Cellulosecarbanilate sowie der underivatisierten Proben wurde folgendes Gerät verwendet: HP LS 50. Die Messung der filtrierten (0,2 µm PTFE-Filter) Probenlösungen erfolgte in Quarzküvetten, folgende Parameter wurden eingestellt:

$\lambda_{\text{ex}}$  = 290 nm

$\lambda_{\text{em}}$  = 320 bis 500 nm

Spaltbreite<sub>exc</sub> = 5 nm

Spaltbreite<sub>em</sub> = 15 nm

Schrittweite<sub>em</sub> = 0,5 nm

ex. - Anregung

em. - Emission

**IR-Spektroskopie** Für die Aufnahme von IR-Spektren wurde folgendes Gerät verwendet: Perkin Elmer FT-IR Spectrometer 1725 X. Die Proben wurden entweder zusammen mit KBr gemahlen und die Mischungen zu Tabletten verpreßt oder aber die Probelösungen auf KBr-Tabletten aufgetropft und anschließend bei 105 °C getrocknet.

**HPLC / Massenspektrometrie** Für die Aufnahme von Massenspektren sowie für analytische Trennungen fand folgendes Gerät Verwendung: HP LC-MS 1100 mit einem APCI-Interface.

Zur Untersuchung von Reaktionsmischungen und Produktreinheiten wurde die Säule Eclipse XDB C-8 (4,6 x 150 mm, Fa. Agilent) verwendet.

Nähere Angaben zu den einzelnen Analysenmethoden finden sich bei den charakterisierten Substanzen oder Beschreibungen der Experimente.

**NMR-Spektroskopie** NMR-Spektren wurden mit den Geräten Bruker DRX 500 (500 MHz für  $^1\text{H}$ , 125 MHz für  $^{13}\text{C}$ ), Bruker AC-300P und Bruker DPX-300 (300 MHz für  $^1\text{H}$ , 75.5 MHz für  $^{13}\text{C}$ ) aufgenommen.  $^{13}\text{C}$ -CP/MAS-NMR-Spektren wurden mit einem Bruker-Spektrometer MSL 300 (75.5 MHz für  $^{13}\text{C}$ ) aufgenommen. Dafür wurden 7 mm Zirkoniumrotoren bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 5 KHz verwendet. Die Kontaktzeit betrug 1 ms.

Chemische Verschiebungen  $\delta$  werden in ppm angegeben. Die Spektren sind gegen die Störsignale der entsprechenden LM oder TMS kalibriert:  $^{131}$  Chloroform ( $\text{CHCl}_3$ ,

$\delta(^1\text{H}) = 7,25$ ), DMSO ( $\text{CD}_3\text{SOCD}_2\text{H}$ ,  $\delta(^1\text{H}) = 2,50$ ) oder Acetonitril ( $\text{CD}_2\text{HCN}$ ,  $\delta(^1\text{H}) = 1,95$ ).

Zur Signalzuordnung wurden zusätzliche Spektren mit Verfahren mit komplexen Impulsfolgen aufgenommen (APT, DEPT, COSY, HSQC, HMQC, HMBC).

Folgende Abkürzungen werden zur Beschreibung der Signalformen verwendet: s = Singulett, d = Dublett, dd = Dublett von Dubletts, t = Triplett, m = Multiplett, b = breites Signal.

## SEC-MALLS

### SEC in THF (System 1, Tharandt):

- SEC-Pumpe: Waters 510 Pump
- SEC-Säulen: 3 Trennsäulen PL-Gel,  $10\mu\text{m}$ ,  $300 \times 8 \text{ mm}$ , mit Porengrößen von  $10^4 \text{ \AA}$ ,  $500 \text{ \AA}$  und  $50 \text{ \AA}$
- Eluenten: filtriertes und entgastes Tetrahydrofuran bzw. LiCl in DMAc (0,8 %, w/v)
- Dosierschleife:  $200\mu\text{l}$

Chromatographiebedingungen:

- Raumtemperatur
- Flußrate:  $0,8 \text{ ml/min}$
- Probenkonzentration: ca.  $0,5 \text{ mg / ml}$

Detektion:

- MALLS: DAWN DSP Laser-Photometer mit Argon-Laser,  $\lambda = 488\text{nm}$ ,  $\text{dn/dc} = 0,200$  (THF, Bestimmung durch Fa. Wyatt) bzw. dessen Vorläufer DAWN DSP-F,  $\lambda = 632,8 \text{ nm}$ ,  $\text{dn/dc} = 0,165$  (THF, Fa. Wyatt Technology, Santa Barbara, USA)
- RI-Detektor der Fa. Knauer bzw. später Optilab DSP Interferometric Refractometer,  $\lambda = 488\text{nm}$ , (Fa. Wyatt Technology)

Auswertung: ASTRA, Version 4.72.03 (Fa. Wyatt Technology)

### SEC in DMAc-LiCl (System 2, Wien):

- SEC-Pumpe: Kontron 420
- Autosampler: HP 1100 Series, Injektionsvolumen =  $100 \mu\text{l}$
- RI-Detektor: Shodex RI-71
- SEC-Säulen: 4 Trennsäulen, PL Gel mixedA ALS,  $20 \mu\text{m}$ ,  $7,5 \times 300 \text{ mm}$
- Eluent: DMAc-LiCl (0,9 %, w/v), filtriert durch  $0,02 \mu\text{m}$ -Filter

Chromatographiebedingungen:

- 25 °C
- Flußrate: 1 ml/min
- Probenkonzentration: ca. 0,5 mg / ml

Detektion:

- MALLS: DAWN DSP Laser-Photometer mit Argon-Laser,  $\lambda = 488\text{nm}$  (Fa. Wyatt Technology, Santa Barbara, USA)
- RI: Shodex RI-71 (polychromatisches Licht)
- Fluoreszenz: TSP FL2000,  $\lambda_{\text{ex}} = 290\text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{em}} = 340\text{ nm}$
- Auswertung: ASTRA, Version 4.72.03 (Fa. Wyatt Technology)

Für CTC waren für das verwendete Lösungsmittel DMAc-LiCl weder das  $dn/dc$  für die MALLS-Wellenlänge  $\lambda = 488\text{ nm}$  noch die RI-Detektorkonstante für den verwendeten Detektor, welcher mit polychromatischem Licht arbeitet, verfügbar. Eine Bestimmung wäre sicherlich sinnvoll, aufgrund der hohen Auslastung des verwendeten SEC-Systems jedoch nicht möglich gewesen.

Mit den vorgenommenen Messungen sollte lediglich geprüft werden, ob die Umsetzungen von CTC mit dem Marker CCOA zur kovalenten Bindung desselben geführt hatten oder nicht. Die Ermittlung exakter MWD und Polymerkonzentrationen war hierfür nicht notwendig. Es wurde daher ein einfaches Verfahren der Meßwertkorrektur gewählt; für die Messungen selbst wurden an Stelle der tatsächlichen RI-Detektorkonstanten und dem  $dn/dc$  von CTC die Parameter von Cellulose verwendet. Die Meßwertkorrektur bestand aus der Multiplikation der für CTC erhaltenen Werte für  $M_w$  mit einem Faktor  $f = 0,4035$ , welcher aus der Bestimmung des  $M_w$  der Ausgangscellulose ES-2 und eines polymeranalog synthetisierten CTC mit dem beschriebenen SEC-System erhalten wurde. Die CTC-Probe wurde aus ES-2 in Pyridin bei 70 °C unter Schutzgas über  $\frac{1}{2}$  d präpariert. Die Analyse mittels SEC-MALLS in THF (Messung mit Anlage 1) zeigte, daß sie annähernd die gleiche Molmasse aufweist wie die direktgelöste Celluloseprobe (2,6 % Abweichung).

Umrechnung:

$$f = \frac{M_w(\text{Cellulose ES-2})}{M_w(\text{CTC}_{\text{polymeranalog, als Cellulose}})} = \frac{258.800}{641.380} = 0,4035$$

Die in Kap. 5.7 dargestellten MWD sind daher näherungsweise korrekt; die Verteilungsformen, die Werte für  $dm/d\log P$  und die Fluoreszenzintensitäten in Abhängigkeit von  $dm/d\log P$  sind jedoch auch ohne diese Korrektur richtig.

Voraussetzungen für die Korrektheit der Umrechnung sind das Vorliegen von Trisubstitution bei den gemessenen CTC sowie vollständige Elution aller Probenmoleküle von den SEC-Säulen. Die DS sämtlicher Proben liegen nahe bei 3 und die Elutionsprofile zeigen keine tailings, so daß von vollständiger Elution ausgegangen wurde.

**Ultraschallbehandlung** Probensuspensionen wurden in Kolben oder Schlenk-Gefäßen durch Eintauchen in das Wasserbad eines Ultraschallgenerators der Fa. Transsonic T 460/H (460 W, 35 KHz) soniert.

### Weitere Analysenmethoden

- Elementaranalysen wurden im Institut für Organische Chemie der TU Dresden mit einem EURO EA Elemental Analyzer (Fa. Eurovector) durchgeführt.
- Schmelzpunkte wurden mit einem Schmelzpunktmikroskop HMK 64/1082 bestimmt (Franz Küstner Nachf. KG Dresden). Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

## 7.2 Spezielle Methoden und Experimente

Alle verwendeten Chemikalien waren von p.a.-Qualität und wurden kommerziell erworben oder dem Chemikalienbestand des Institutes für Pflanzen- und Holzchemie entnommen. LM wurden nach den gängigen Methoden getrocknet und destillativ gereinigt.

### 7.2.1 Analytik, Modifizierung und Derivatisierung von Cellulose

#### Bestimmung des Carbonylgruppen-Gehaltes von Cellulose

Die angewandte Bestimmungsmethode basiert auf der von Rehder, Philipp und Lang erarbeiteten und umfassend geprüften Methode,<sup>148</sup> welche auf der Oximierung der Carbonylgruppen beruht. Diese Methode wurde von Prof. Dr. Helmut Koch am Institut für Pflanzen- und Holzchemie in Tharandt weiter entwickelt. Sie umfaßt nun die 4 folgenden Schritte, wobei die Schritte 3 und 4 die Neuentwicklung ausmachen.

1. Oximierung; das Waschen der oximierten Cellulose-Proben mit  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ -Lösung führt zur Zerstörung von Hydroxamsäuren und Hydroxylammoniumsalzen und verhindert somit die Miterfassung von Carboxylgruppen.
2. Freisetzung des  $\text{NH}_2\text{OH}$  aus den Oximen durch Hydrolyse.



3. Reduktion von  $\text{Fe}^{3+}$  zu  $\text{Fe}^{2+}$  durch das freigesetzte  $\text{NH}_2\text{OH}$ .
4. Photometrische Bestimmung des  $\text{Fe}^{2+}$  als Komplex mit Phenanthrolin, dem Ferroin.

1. Ca. 200 mg Cellulose wurden exakt eingewogen und in 20 ml 0,01 M  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ -Lösung während 2 h zerfasert. Nach Filtration auf eine durch Auskochen mit verd.  $\text{HNO}_3$  gereinigte G3-Fritte wurde die Behandlung unter Verwendung derselben Fritte noch zweimal wiederholt. Anschließend wurden 20 ml Oximierungslösung zugegeben und bei 60 °C 12 h geschüttelt. Nach Abtrennung auf die bereits verwendete Fritte wurde zweimal mit ention. Wasser gewaschen, in 20 ml 0,01 M  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ -Lösung suspendiert und 2 h stehen gelassen. Nach Filtration wurde zweimal mit der  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ -Lösung und fünfmal mit ention. Wasser gründlich gewaschen.

Ebenso wurde mit der Blindprobe verfahren, wobei nicht mit Oximierungslösung sondern mit  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ -Lösung behandelt und anschließend dreimal mit ention. Wasser gewaschen wurde.

2.-4. Zur oximierten Cellulose wurden 20 ml heiße 0,1 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und 2 ml Eisen(III)sulfat-Lösung gegeben und 15 min bei 100 °C (unter Rückfluß) gerührt. Nach Filtration auf die G3-Fritte wurde dreimal mit je 5 ml 0,1 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ausgewaschen. Das gesamte Filtrat (einschließlich der Waschlösung) wurde nach Abkühlen mit 2 ml Phenanthrolin-Lösung versetzt, mit 0,1 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf 100 ml aufgefüllt und nach 2 h die Extinktion bei 511 nm bestimmt.

#### Zusammensetzung der Lösungen:

- $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ -Lösung: 2,19 g  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  in 1 l  $\text{H}_2\text{O}$ ; frisch bereitete, ältere Lösungen filtriert.
- Oximierungslösung: 35 g  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ , 55 g  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ , 160 ml 1 N NaOH und 1,6 ml Eisessig werden zu 0,5 l ention.  $\text{H}_2\text{O}$  gegeben und mit ention.  $\text{H}_2\text{O}$  auf 1 l aufgefüllt.
- Phenanthrolin-Lösung: 500 mg 1,10-Phenanthrolin in 25 ml 0,1 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  lösen und 1,2 ml 2 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zusetzen.  
Bei Verwendung von Phenanthrolin  $\cdot$  HCl werden 651 mg eingewogen und nur 0,7 ml 2 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zugesetzt.

- Eisen(III)sulfat-Lösung 3 g wasserfreies Eisen(III)sulfat-Lösung werden in 0,1 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gelöst und mit dieser auf 30 g aufgefüllt.

Berechnung: Carbonylgruppen-Gehalt  $[\text{C}=\text{O}]$  in  $[\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}]$

$$[\text{C} = \text{O}] = \frac{E_{511\text{nm}} - E - \text{Wert}}{0,19 \cdot m_t}$$

E-Wert - gibt die Eigenabsorption von  $\text{Fe}^{3+}$  in der Meßlösung wieder; Ermittlung durch Verwendung der Reagentien ohne die Erwärmung im Hydrolyseschritt

$m_t$  - Trockengehalt der Cellulose-Probe

### Bestimmung des Carboxylgruppen-Gehaltes von Cellulose

Es wurden 3 g Cellulose zweimal mit 0,5 l einer 0,1 N HCl für jeweils 1 h getränkt und anschließend filtriert. Nach der zweiten Behandlung wurde der abfiltrierte Zellstoff fünfmal in 200 ml  $\text{CO}_2$ -gesättigtem ention. Wasser suspendiert und jeweils anschließend filtriert. Das verwendete Wasser hatte eine elektrische Leitfähigkeit von  $\leq 0,05 \mu\text{S}/\text{cm}$ . Nach der letzten Filtration waren keine Chlorid-Ionen mehr im Filtrat nachweisbar. Abschließend wurde die Cellulose einmal mit entgastem Wasser gewaschen.

Die Cellulose wurde nochmals abgesaugt, in 0,5 l einer entgasten 1 mM NaCl-Lösung suspendiert und die Suspension unter Stickstoff gerührt. Zur Titration wurde die 0.1 N NaOH-Lösung in 0,1 ml-Schritten zugegeben, wobei nach jeder Zugabe 3 min gewartet wurde. In der Nähe des Äquivalenzpunktes wurde die alkalische Lösung tropfenweise zugegeben. Die Titration wurde mittels Leitfähigkeitsmessung verfolgt.

**Behandlung mit  $\text{NaClO}_2$**  2 g Cellulose wurden in einer Lösung von 500 mg  $\text{NaClO}_2$  und 100  $\mu\text{l}$  Eisessig in 100 ml Wasser suspendiert und 16 h bei RT im Dunkeln stehen gelassen. Nach mehrfachem Auswaschen mit entionisiertem Wasser (Gesamtmenge ca. 2,5 l) und Filtration auf Fritten erfolgte Vakuumtrocknung bei RT.

**Carbanilierung von Cellulose** Die Cellulose-Proben wurden entweder im Trockenschrank bei ca. 10 kPa über  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  oder durch Vakuumtrocknung bei RT getrocknet.

- aerobe Durchführung

### Variante A

Die Derivatisierung erfolgte in Rundkolben von 100 ml Fassungsvermögen mit aufgesetztem Rückflußkühler unter Verwendung von Magnetrührwerk und Ölbadheizung mit elektronischer Temperaturregelung. Je ca. 100 mg der getrockneten Proben wurden mit 50 ml LM, 5 ml PhNCO sowie eventuell weiteren Zusätzen (z.B.  $\text{LiClO}_4$ ) versetzt und unter Rühren und Erwärmung suspendiert. Die Rückflußkühlung erfolgte mit Wasser von RT, der Druckausgleich mit der Umgebung mittels aufgesetztem  $\text{CaCl}_2$ -Trockenrohr.

Nach Beendigung der Umsetzung und Abkühlen wurden 2 ml Methanol zugesetzt und 15 min gerührt. Anschließend erfolgte Fällung in das 10-fache Volumen an Fällmittel, Filtration oder Zentrifugation, mehrfaches Auswaschen mit dem verwendeten Fällmedium und Trocknung. Die Trocknung erfolgte entweder durch mehrstündiges Temperieren bei 105 °C im Trockenschrank (für Elementaranalyse) oder schonend mittels Vakuumtrocknung bei RT (für SEC-Analyse).

### Variante B

Die Arbeitsweise entspricht der Variante A, nur wurden die Umsetzungen in dicht verschraubten Duranflaschen (50 ml) mit thermostabilem Kunststoffdeckel und PTFE-Inlet vorgenommen.

### Variante C

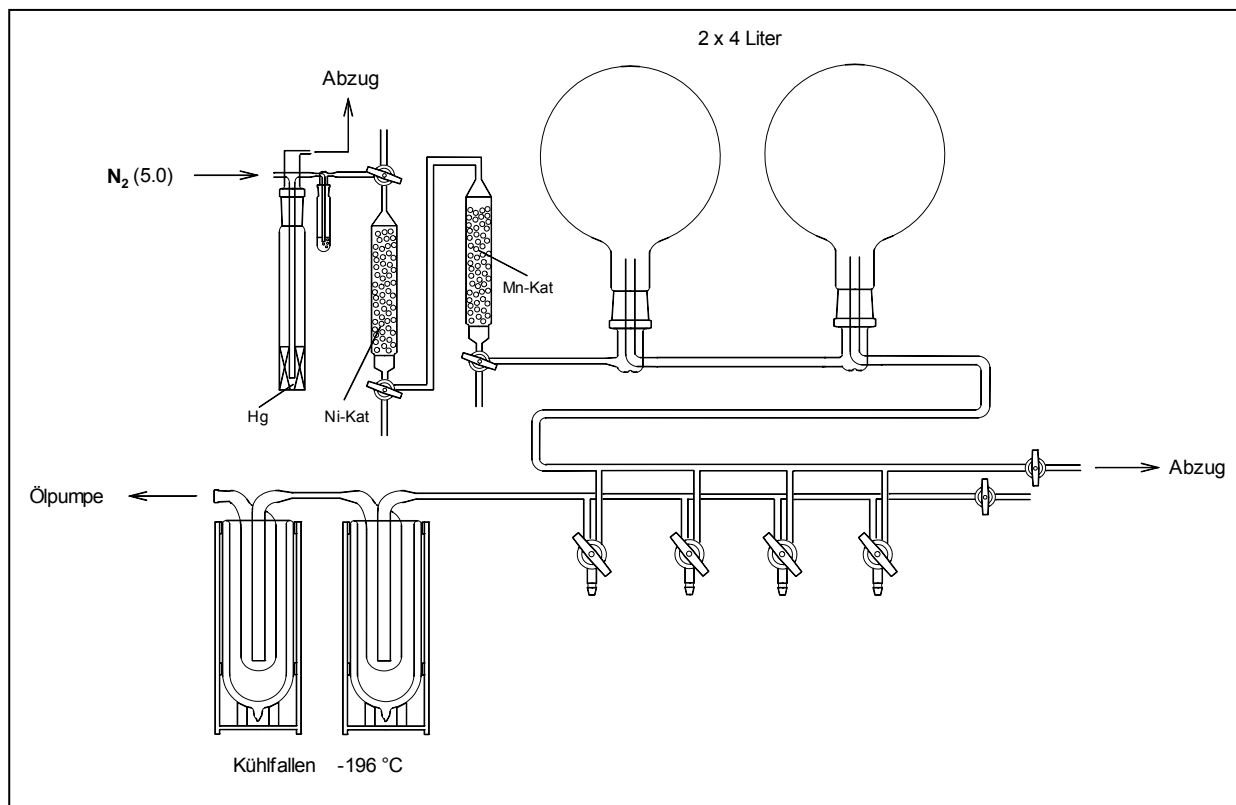
Die Arbeitsweise entspricht der Variante A, jedoch unter Einleiten von trockenem Sauerstoff (ca. 10 Blasen / min).

### Variante D

- anaerobe Durchführung

Die Arbeitsweise entspricht im wesentlichen der ursprünglich publizierten.<sup>167</sup> Starre Glasverbindungen wurden jedoch zum Teil durch Gummi-, PVC- und Teflonschläuche ersetzt, um flexible Verbindungen zwischen Gefäßen zu erhalten. An der selbst gefertigten Schutzgasanlage wurden dabei alle Verbindungen zwischen Glasgefäßen mittels straff sitzenden PVC-Schlauchstücken, „Glas an Glas“ erstellt (Prinzipskizze in **Abb. 7.1**). Als Schliifschmiermittel wurde ein hochviskoses Silikonfett der Fa. Merck verwendet.

Die Trocknung der Cellulose-Proben erfolgte zusammen mit den Magnet-Rührfischen über 2 d in den zur Derivatisierung verwendeten 2-Hahn-Schlenk-Gefäßen durch Vakuumtrocknung bei RT. Nach der Trocknung wurden die Gefäße an die Schutzgasanlage ansekuriert (viermal).



**Abb. 7.1** Prinzipskizze der im Rahmen der Arbeit erstellten und eingesetzten Schutzgasanlage. Als Schutzgas wurde  $N_2$  verwendet, welches der Hausanlage in einer Qualität von 5.0 (99,999%) entnommen wurde. Durch die Quecksilbertauchung wurde der Schutzgasstrang gegenüber der Atmosphäre abgetrennt und Arbeiten bis ca. 60 Torr Überdruck ermöglicht. Der anschließende Blasenähler enthielt Paraffinöl und diente der Kontrolle des Gasstromes. Das Schutzgas wurde mit einem Ni-Katalysator zur Feinreinigung von Inertgasen (Kontakt 6525, Fa. Leuna) nachgereinigt. Der Katalysator wurde nach Aufbau der Anlage und Inertisierung mit  $N_2$  durch  $H_2$  bei ca.  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  reduziert. Gleiches wurde mit dem folgenden Mn-Katalysator ( $MnO_2$  auf  $Al_2O_3$ ) durchgeführt, dessen Farbe dabei von braunschwarz nach grün umschlägt. Im Falle von Sauerstoffkontakt schlägt die Farbe wieder nach braun um, so daß eine visuelle Kontrolle der Gasqualität gegeben war. Die beiden 4-Liter-Kolben dienten als Gaspuffer, so daß Schlenk-Gefäße oder Destillen gegen die Atmosphäre geöffnet werden konnten, wobei das dann längere Zeit ausströmende Schutzgas das Eindringen von  $O_2$  verhinderte. Die folgende Hahnleiste war mit 4 Patenthähnen zur wechselnden Evakuierung und Begasung von Gefäßen mit  $N_2$  (Sekurieren) ausgestattet.

Die Überführung der entoxygenierten LM und des PhNCO erfolgte mittels Schutzgas-Überdruck durch Schutzgas-gespülte Teflonschläuche unter Verwendung von Silikonsepten. Die Entoxygenierung flüssiger Reagenzien wurde durch Sonierung unter Anlegen von Vakuum und Eiskühlung vorgenommen (15 min, RT).

Als Schutzgas wurde Stickstoff (5.0) aus der Hausleitung verwendet und mit einem Nickel-Katalysator (Kontakt 6525, Leuna-Werke) nachgereinigt, was eine Absenkung des O<sub>2</sub>-Gehaltes unter 1 ppm bewirkt (Herstellerangabe).

## Direktlösung in DMAc / LiCl

### Variante A

100 mg Cellulose (Einwaage entsprechend Trockengehalt) wurden im Schlenk-Gefäß vakuumgetrocknet und dieses anschließend in ein Dewar-Gefäß mit Aceton von -80 °C bis -40 °C (vorgekühlt in Kältetruhe) eingetaucht. Unter Schutzgas wurde NH<sub>3</sub> aufkondensiert, bis die Probe vollkommen von flüssigem NH<sub>3</sub> bedeckt war. Die Suspension wurde für 2 bis 6 h unter Kühlung bei ca. -40 °C belassen, wobei ein schwacher Schutzgasstrom übergeleitet wurde. Gelegentlich wurde mittels Magnetrührer kurz gerührt. Anschließend erfolgte Zugabe von 2 ml DMAc und Entfernung des Gefäßes aus dem Kältebad. Unter stärkerem Schutzgasstrom erfolgte nun die langsame Verdampfung des NH<sub>3</sub> bei RT. Durch vorsichtiges Evakuieren wurde restlicher NH<sub>3</sub> entfernt und danach 6 ml DMAc / LiCl (9 %, w/v) zugegeben, wodurch die sofortige Auflösung der Cellulose erfolgte. Nach Auffüllen auf 10 ml wurden so 1 %-ige Cellulose-Lösungen (w/v) in DMAc / LiCl (0,8 % w/v) erhalten.

### Variante B

Durch Aktivierung in Wasser bei RT, zweimaligen LMA, zuerst gegen Ethanol, dann gegen DMAc und Lösen in 9 % DMAc-LiCl.<sup>149</sup> Im Folgenden wird eine erprobte Prozedur angeführt:

Suspendieren der Cellulose in Wasser und Rühren über Nacht. Absaugen, Suspendieren in Ethanol, Rühren über Nacht, Absaugen, Suspendieren in DMAc und Rühren über Nacht. Nach Absaugen wird erneut in DMAc suspendiert, die erforderliche Menge LiCl zugegeben und über Nacht gerührt, wobei Auflösung eintritt.

Nach Verdünnung mit DMAc auf 0,9 % LiCl und Filtration durch 0,45 µm-PTFE-Filter erfolgte die Analyse mittels SEC.

**Markierung von CTC mit CCOA** Eine Lösung von 100 mg CTC, 2 mg CCOA · HCl und 1 ml TEA in 5 ml THF wurde im Dunkeln bei RT über unterschiedliche Zeiträume gerührt und anschließend in 60 ml 70:30 MeOH-Wasser (v/v) gefällt. Nach Abzentrifugieren und viermaligem Auswaschen mit dem Fällungsmittel wurde lyophilisiert. Nach Auflösen in THF wurde nochmals gefällt und aufgearbeitet.

**Nitrierung von Cellulose** Vor der Nitrierung wurden die Cellulose-Proben mit Aceton über 4 h in Soxhlet-Apparaturen extrahiert, um Wachse und Harze zu entfernen. Die anschließende Trocknung erfolgte über 3 bis 4 Tage bei 40 °C über  $P_4O_{10}$ . Zur Bereitung der Nitriersäure wurden 40 ml entgaste 84 %-iger  $H_3PO_4$  in der Kälte innerhalb von 3 h schrittweise mit 76 g  $P_4O_{10}$  versetzt und anschließend 4 h stehen gelassen. Danach erfolgte die Zugabe von 61 ml entgaster 100 %  $HNO_3$ . Die Nitriersäure wurde im Kühlschrank aufbewahrt und war ausreichend, um viermal á 300 mg Cellulose zu nitrieren. Dazu kamen die Cellulose-Proben in braunen Pulverflaschen unter Eiskühlung mit je 30 ml eiskalter Nitriersäure für 3 h zur Reaktion, wobei mehrmals umgeschwenkt wurde.

Anschließend wurden die Mischungen auf G1-Fritten gegeben und kurz abgesaugt, ohne Luft hindurchzusaugen. Dabei erfolgte vorsichtiges Abpressen mittels Glasstopfen und anschließendes Waschen mit eisgekühlter 2 %-iger  $Na_2CO_3$ -Lösung unter Auflockerung der Masse (insgesamt je 240 ml). Nach ausgiebigem Auswaschen mit entionisiertem Wasser (jeweils 4 l je Probe) wurde in Methanol suspendiert und nach 2 h mittels Fritte abgetrennt. Die Trocknung erfolgte für 2 Tage unter Lichtausschluß über  $CaCl_2$  und über 1 Tag über  $P_4O_{10}$ .

**Oxidation mit  $NaJO_4$**  300 mg Cellulose (Probe ES-1) wurden in 100 ml wäßriger  $NaJO_4$ -Lösung (132 mg) von pH=4 über 12 h behandelt. Nach Auswaschen mit ention. Wasser und Filtration auf einer G4-Fritte wurde im Vakuum getrocknet.

**Reduktion mit  $NaBH_4$**  Die Reduktion wurde bei einer Stoffdichte von ca. 2 % in 5 %-iger  $NaBH_4$ -Lösung durchgeführt. Vor der Auflösung des  $NaBH_4$  wurden 0,2 ml einer 10 %-igen NaOH auf 100 ml Ansatzvolumen gegeben. Die Reduktion erfolgte bei 50 °C über 30 min an der Luft. Nach Abkühlen wurde mit ention. Wasser, mit verd. Essigsäure und wieder mit Wasser ausgewaschen, auf Fritten abgesaugt und lyophilisiert.

## 7.2.2 Weitere Methoden und Versuche

### Bestimmung von Formaldehyd

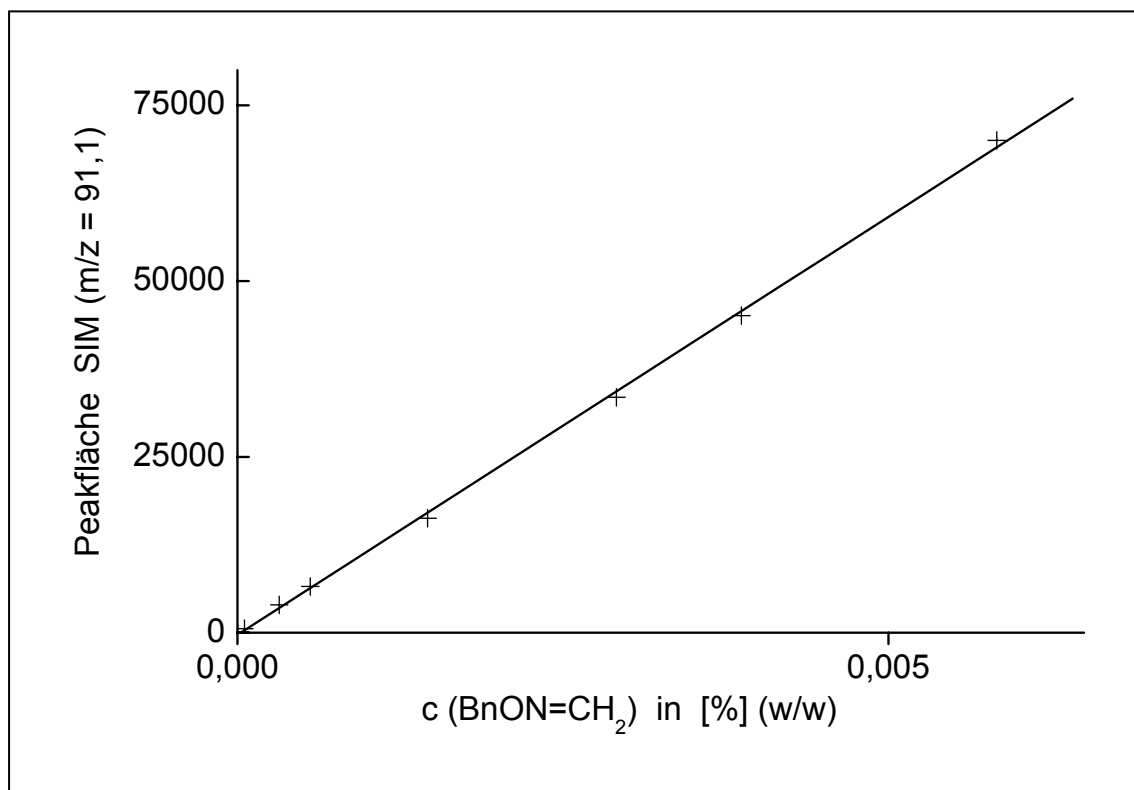
- Bestimmung als  $\text{BnON}=\text{CH}_2$  mittels LC-MS-System, Modell HP 1100 mit APCI-Interface. Das Injektionsvolumen betrug 10  $\mu\text{l}$ , die Ionisierungsspannung 55 eV. Die Trennung erfolgte an einer Eclipse XDB C-8-Säule (4,6 x 150 mm, Fa. Agilent) bei einem Fluß von 0,8 ml/min.

Gradientenprogramm:

0 min            50 % MeOH / 50 %  $\text{H}_2\text{O}$

10 min          100 % MeOH

Die Kalibrierung erfolgte durch je dreimalige Messung acht verschiedener Verdünnungen von  $\text{BnON}=\text{CH}_2$  in Methanol. **Abb. 7.2** zeigt die lineare Kalibrierfunktion der Form  $Y = AX + B$ . Der Anstieg A beträgt  $11,82 \cdot 10^6$ , der Ordinatenabschnitt B = -300, die Standardabweichung der Kalibrierung  $\sigma = 700$  und der Korrelationskoeffizient  $R = 0,99966$ . Die Detektionsgrenze wird mit dem 3-fachen des Rauschens zu  $5,5 \cdot 10^{-5}$  %  $\text{BnON}=\text{CH}_2$  und die Bestimmungsgrenze mit dem 10-fachen des Rauschens zu  $18,3 \cdot 10^{-5}$  %  $\text{BnON}=\text{CH}_2$  angegeben. Die Absolutmengen, welche unter den angewandten Bedingungen detektiert bzw. bestimmt werden können, betragen somit 0,6 ng bzw. 1,8 ng.



**Abb. 7.2** Kalibrierfunktion des LC-MS mit  $\text{BnON}=\text{CH}_2$ , Detektion im SIM ( $m/z = 91,1$ ).

- **Oxidationsversuche:** Die Umsetzungen wurden mit den getrockneten Reagenzien in durch Septen verschlossenen, trockenen Schliff-Reagenzgläsern unter Anwendung der Sprizentechnik vorgenommen. 0,7 mmol Methanol und 0,35 mmol des entsprechenden Additivs wurden in 25 mmol DMSO gelöst und unter äußerer Kühlung mit Wasser von 20 °C sowie gelegentlichem Mischen 2 mmol 3-Methoxyphenylisocyanat zugetropft. Nach 4 h wurde abgestoppt, indem zu jeweils 500 µl der Mischungen á 500 µl Methanol gegeben wurden. Nach ½ h erfolgte die Zugabe von á 500 µl Wasser und 10 mg  $\text{BnONH}_2 \cdot \text{HCl}$  (63 µmol) sowie eine kurze Behandlung mit Ultraschall zum Lösen des festen Reagens.

Nach 2 h Stehenlassen bei RT wurden jeweils 10 µl der derivatisierten Ansätze mittels LC-MS analysiert. In Vorversuchen wurde die Derivatisierungszeit von 2 h durch zeitabhängige Quantifizierung des  $\text{BnON}=\text{CH}_2$  festgelegt, weil nach dieser Zeit die Konzentration von  $\text{BnON}=\text{CH}_2$  in keinem der Ansätze mehr anstieg. Wurden darüber hinaus Messungen vorgenommen, so war eine sehr langsame Abnahme des Gehaltes an  $\text{BnON}=\text{CH}_2$  festzustellen. Nach einem Tag Stehenlassen bei RT wurden in jedem Fall noch mehr als 70 % des 2-h-Wertes bestimmt. Insbesondere bei den sauren Reaktionsmischungen treten Verluste an Oxim auf, was allerdings nicht auf die Trimerisierungsreaktion zurückzuführen ist (keine Detektion von 1,3,5-Trisbenzyloxy-1,3,5-triazinan).

**Säulenchromatographie** Die Trennungen wurden an Merck Kieselgel 60 (Korngröße 0,063 – 0,200 mm, 70 - 230 mesh ASTM) unter Verwendung von drei verschiedenen Säulen vorgenommen. Der Fluß wurde für Säule 1 (30 x 1 cm) bei ca. 0,4 ml/min, für Säule 2 (50 x 3,5 cm) bei ca. 2 ml/min, für Säule 3 (36 x 6,5 cm) bei ca. 4 ml/min eingestellt.

**Präparative HPLC** Die Aufreinigung des Fluoreszenzmarkers CCOA wurde unter Verwendung folgender Geräte der HP 1050 Serie vorgenommen: automatischer Probengeber, Gradientensystem mit Pumpen, UV-VIS-Detektor und HP 3395 / 3396 Integrator.

### 7.3 Synthesen und Stoffdaten

Name: Chloracetoxydimethylsulfonium-Ionen **11**, *N*-Phenylcarbamoxyoxydimethylsulfonium-Ionen **12**

Ansatz: 21,4 mg (0,25 mmol) MCAA und 24,6 mg (0,26 mmol) MCA wurden in 480 mg (6,1 mmol) DMSO gelöst und vorsichtig mit 275 mg (2,3 mmol)  $\text{PhNCO}$  versetzt. Zugabe von ca. 0,5 ml  $\text{CD}_3\text{CN}$ .

$^1\text{H-NMR}$ : (500,13 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ) 2.93 - 2.90 ( $\text{CH}_3$ ) 3.14 ( $\text{CH}_3$ )



- Name: Chloressigsäureanilid **18** (siehe Kap. 5.5.2)
- Ansatz: entsprechend Originalvorschrift,<sup>157</sup> sowie als Produkt der Umsetzung von MCA mit PhNCO und DMSO.  
In 10 ml trockenem Dioxan wurden 0,5 g Chloracetanhydrid gelöst und zu dieser Lösung langsam eine Lösung von 2 g Anilin in 10 ml trockenem Dioxan zugetropft. Nach 30 min Rühren bei RT wurde in 100 ml Eiswasser gegossen, mit verd. HCl schwach angesäuert, abgesaugt, mit Wasser neutral gewaschen und aus Ethanol umkristallisiert.
- Ausbeute: n.b.
- Fp 132 °C (Lit. 134 °C)
- <sup>1</sup>H-NMR: (300,13 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 4.17 (s, 2H, CH<sub>2</sub>Cl); 7.16 (t, 1H, <sup>Ar</sup>H), 7.35 (t, 2H, <sup>Ar</sup>H); 7.54 (d, 2H, <sup>Ar</sup>H)
- <sup>13</sup>C-NMR: (75,47 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 42.847 (CH<sub>2</sub>Cl), 120.101; 125.218; 129.105; 136.644 (6 <sup>Ar</sup>C); 163.754 (C=O)
- Name: Chloressigsäuremethylthiomethylester **13**, als Produkt der Umsetzung von MCA mit PhNCO und DMSO.
- Ansatz: als Produkt der Umsetzung von MCA mit PhNCO und DMSO
- <sup>1</sup>H-NMR: (500,13 MHz, CD<sub>3</sub>CN) 2.23 (s, 3H, CH<sub>3</sub>); 4.26 (s, 2H, CH<sub>2</sub>Cl); 5.25 (s, 2H, SCH<sub>2</sub>O)
- <sup>13</sup>C-NMR: (125,77 MHz, CD<sub>3</sub>CN) 15.04 (CH<sub>3</sub>); 41.83 (CH<sub>2</sub>Cl); 69.83 (SCH<sub>2</sub>O)
- Name: *N*-Phenyl-*N'*-(*o*-methylthiomethylphenyl)harnstoff **17**, als Produkt der Umsetzung von MCA mit PhNCO und DMSO.
- Ansatz: als Produkt der Umsetzung von MCA mit PhNCO und DMSO
- <sup>1</sup>H-NMR: (300,13 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 1.89 (s, 3H, CH<sub>3</sub>); 3.65 (s, 2H, CH<sub>2</sub>);
- <sup>13</sup>C-NMR: (75,47 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 14.84 (CH<sub>3</sub>); 33.94 (CH<sub>2</sub>); 136.7 (<sup>Ar</sup>C-*ipso*); 129.76 (<sup>Ar</sup>C-*ortho*)
- Name: Trichloracetyloxydimethylsulfonium-Ionen **19**
- Ansatz: 28 mg Trichloressigsäure (170 μmol) wurden in 206 mg DMSO (2,6 mmol) und ca. 0,5 ml CD<sub>3</sub>CN gelöst und vorsichtig ca. 100 mg PhNCO (840 μmol) zugegeben.
- <sup>1</sup>H-NMR: (500,13 MHz, CD<sub>3</sub>CN) 2.91 (s, CH<sub>3</sub>, **12**); 2.99 - 3.02 (s, CH<sub>3</sub>, DMSOH<sup>+</sup>); 3.07 (s, CH<sub>3</sub>, **19**)

Name: *N*-Phenylcarbamoyloxydimethylsulfonium-Ionen **12**, Trichloracetyloxydimethylsulfonium-Ionen **19**, Trifluoracetyloxydimethylsulfonium-Ionen **20**,  
 Ansatz: Lösen von 45 mg (0,28 mmol) TCA und 37 mg TFA (0,32 mmol) in 215 mg (2,75 mmol) DMSO. Zugabe von ca. 100 mg PhNCO (3,7 mmol) und Verdünnen mit ca. 0,5 ml CD<sub>3</sub>CN.  
<sup>1</sup>H-NMR: (500,13 MHz, CD<sub>3</sub>CN) 3.00 (s, CH<sub>3</sub>, **12**); 3.04 (DMSOH<sup>+</sup>); 3.13 (s, CH<sub>3</sub>, **19**); 3.34 (s, CH<sub>3</sub>, **20**)

Name: Formaldehyd-(*O*-benzyl)-oxim, BnONH<sub>2</sub>  
 Ansatz: In einem 30 ml-Becherglas wurden 0,01 mol (1,576 g) BnONH<sub>3</sub>Cl in 5 ml H<sub>2</sub>O suspendiert und mit konz. NaOH bis zum Erreichen von pH 7 und anschließend mit 0,01 mol Formaldehyd (0,8 ml, 40 % in H<sub>2</sub>O) versetzt. Das ölige Produkt wurde abgehoben und mehrmals mit H<sub>2</sub>O gewaschen.  
 Ausbeute: n.b.  
 IR (ATR): 1612 cm<sup>-1</sup> (νC=N, -N=CH<sub>2</sub>); 1016 cm<sup>-1</sup> (γCH, -N=CH<sub>2</sub>)  
<sup>1</sup>H-NMR: (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 5.22 (s, 2H, Ph-CH<sub>2</sub>); 6.50 (d, 1H, N=CH<sub>2</sub>, *trans*, J<sub>gem</sub>=8.2 Hz), 7.14 (d, 1H, N=CH<sub>2</sub>, *cis*, J<sub>gem</sub>=8.2 Hz); 7.32-7.55 (m, 5H, <sup>Ar</sup>H)  
<sup>13</sup>C-NMR: (125.77 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 75.815 (<sup>Benzyl</sup>CH<sub>2</sub>), 127.778; 128.077; 128.269; 137.342 (6 <sup>Ar</sup>C); 137.408 (<sup>Oxim</sup>CH<sub>2</sub>).  
 MS: APCI (LC-MS), 70 eV, *m/z* [%]: 136.2 [60] (MH<sup>+</sup>), 91.1 [100]  
 EA: C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>ON (135.162) Ber. C 71.09 H 6.71 N 10.37  
 Gef. C 71.22 H 6.66 N 10.48

Name: 1,3,5-Tris-benzyloxy-1,3,5-triazinan  
 Ansatz: 0,003 mol (0,4 g) Formaldehyd-(*O*-benzyl)-oxim wurde im Reagenzglas mit 1 Tropfen konz. HCl versetzt. Nach 1 h wurden flüssige Anteile durch Aufgeben der Mischung auf eine Lage Filterpapier abgetrennt und der kristalline Rückstand 2 mal aus Ethanol umkristallisiert.  
 Ausbeute: n.b.  
<sup>1</sup>H-NMR: (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 3.83 (s, b, 2H, <sup>cyc</sup>CH<sub>2</sub>); 4.73 (s, 2H, <sup>Benzyl</sup>CH<sub>2</sub>), 7.3 (m, 5H, <sup>Ar</sup>H)  
<sup>13</sup>C-NMR: (125.77 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 73.76 (<sup>Oxim</sup>CH<sub>2</sub>); 75.324 (<sup>Benzyl</sup>CH<sub>2</sub>); 127.855; 128.269; 128.818; 137.667 (6 <sup>Ar</sup>C).  
 MS: APCI (LC-MS), 40 eV, Positiv-Scan, *m/z* [%]: 298.1 [23], 195 [16], 192.2 [15], 163.1 [100], 151.1 [49], 136.1 [22], 91 [65], 87 [10]  
 EA: C<sub>24</sub>H<sub>27</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub> (405.486) Ber. C 71.09 H 6.71 N 10.37  
 Gef. C 70.74 H 6.73 N 10.30

Name: Glucosepentacarbanilat

Ansatz: Synthese und Reinigung wurden entsprechend der Originalvorschrift vorgenommen.<sup>168</sup> Es wird ein Gemisch der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Anomeren im Verhältnis von ca. 1:3 erhalten (bestimmt mittels NMR).

Ausbeute: n.b.

<sup>1</sup>H-NMR: (500 MHz, DMSO) 4.33 (m, 2H, H-6a, H-6b); 4.37 (m, 1H, H-4); 5.1 (m, 1H, H-2); 5.13 (m, 1H, H-5); 5.52 (t, 1H, H-3); 6.13 (d, 1H, H-1)

<sup>13</sup>C-NMR: (125.77 MHz, DMSO) 62.16 (C-6); 68.57 (C-2); 70.89 (C-5); 72.30 (C-4); 72.64 (C-3)

EA: C<sub>41</sub>H<sub>37</sub>O<sub>11</sub>N<sub>5</sub> (775.756) Ber. C 63.47 H 4.81 N 9.03  
Gef. C 63.50 H 4.79 N 9.07

Name: Methyl-2,6-dicarbanilyl-4-O-methyl- $\beta$ -D-ribo-hexo-3-ulopyranosid **25**

Ansatz: 19,5 mg (94,6  $\mu$ mol) Methyl-4-O-methyl- $\beta$ -D-ribo-hexo-3-ulopyranosid **24** wurden im NMR-Röhrchen in 1,284 g DMSO-d<sub>6</sub> gelöst, 60  $\mu$ l (550  $\mu$ mol) PhNCO zugegeben und vorsichtig gemischt. Nach Stehenlassen über ca. 24 h wurden die NMR-Spektren aufgenommen.

Ausbeute: n.b.

<sup>1</sup>H-NMR: (300.13 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) 3.33 (m, 1H, H-5); 3.38 (s, 3H, 4-OCH<sub>3</sub>); 3.4 (s, 1H, 3-OCH<sub>3</sub>); 3.58 (m, 1H, H-6a); 3.74 (m, 1H, H-6b); 3.9 (m, 1H, H-4); 4.0 (d, 1H, H-2); 4.25 (d, 1H, H-1)

<sup>13</sup>C-NMR: (75.4 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) 56.27 (1-OCH<sub>3</sub>); 58.49 (4-OCH<sub>3</sub>); 60.45 (C-6); 75.09 (C-5); 76.87 (C-2); 80.33 (C-4); 104.76 (C-1); 205.13 (C-3)

Name: Methyl-2,3,6-tricarbanilyl-4-O-methyl- $\beta$ -D-erythro-hexo-2-enopyranosid **26** und Methyl-2,3,6-tricarbanilyl-4-O-methyl- $\beta$ -D-threo-hexo-2-enopyranosid **27**

Ansatz: 13,6 mg (66  $\mu$ mol) Methyl-4-O-methyl- $\beta$ -D-ribo-hexo-3-ulopyranosid **24** wurden im NMR-Röhrchen in 500  $\mu$ l Pyridin gelöst und 100  $\mu$ l PhNCO (920  $\mu$ mol) zugegeben. Nach Stehenlassen bei 4 °C über 14 d im Dunkeln wurde das LM bei RT langsam mit Argon abgedampft (3 d). Zur Trennung des resultierenden Gemisches von **26** und **27** wurde an Kieselgel chromatographiert (Toluol-Ethylacetat, 6:1).

Ausbeute: **26**: ca. 75 % (abgeschätzt mittels <sup>1</sup>H-NMR)  
**27**: ca. 25 % (abgeschätzt mittels <sup>1</sup>H-NMR)

## **26**

<sup>1</sup>H-NMR: (300.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 3.27 (s, 3H, 4-OCH<sub>3</sub>); 3.64 (s, 3H, 1-OCH<sub>3</sub>); 4.10 (d, 1H, H-4); 4.45 (m, 2H, H-6a/b); 4.50 (m, 1H, H-5); 5.49 (s, 1H, H-1);

um 7.38 (m, 6H, <sup>meta</sup>-ArH); 7.72 bis 7.79 (tdd, 3H, <sup>para</sup>-ArH); 8.67 bis 8.72 (m, 6H, <sup>ortho</sup>-ArH); <sup>3</sup>J<sub>4,5</sub> = 0,85 Hz

<sup>13</sup>C-NMR: (75.4 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 56.0 (4-OCH<sub>3</sub>); 56.06 (1-OCH<sub>3</sub>); 63.79 (C-6); 68.42 (C-4); 74.18 (C-5); 92.25 (C-1); 120.5 (C-3); 133.1 (C-2); 152.8 (6-C=O)

**27**

<sup>1</sup>H-NMR: (300.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 2.94 (s, 3H, 4-OCH<sub>3</sub>); 3.51 (d, 1H, H-4); 3.52 (s, 3H, 1-OCH<sub>3</sub>); 4.03 (m, 1H, H-5); 4.43 (m, 2H, H-6a/b); 5.41 (s, 1H, H-1); <sup>3</sup>J<sub>4,5</sub> = 1,1 Hz

<sup>13</sup>C-NMR: (75.4 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 56.0 (1-OCH<sub>3</sub>); 56.15 (4-OCH<sub>3</sub>); 65.13 (C-6); 68.16 (C-4); 72.74 (C-5); 92.14 (C-1); 120.33 (C-3); 133.51 (C-2), 153.1 (6-C=O)

Name: Phenyl-2,4,6-trimethyl-β-D-glucopyranosid **30**

Ansatz: Die Synthese erfolgte entsprechend Originalvorschrift, zur Trennung des resultierenden Gemisches wurde an Kieselgel chromatographiert (*n*-Hexan-Ethylacetat-TEA, 30:30:1)

Ausbeute: 17,7 %

<sup>1</sup>H-NMR: (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 3.25-3.37 (m, 2H, H-2, H-4); 3.39 (s, 3H, 6-OCH<sub>3</sub>); 3.45 (m, 1H, H-5); 3.58 (s, 3H, 4-OCH<sub>3</sub>); 3.69 (s, 3H, 2-OCH<sub>3</sub>); 3.56-3.82 (m, 3H, H-3, H-6a, H-6b); 4.868 (d, 1H, H-1, J<sub>1,2</sub>=7.8 Hz); 6.95-7.1 (m, 3H, <sup>Ar</sup>H); 7.2-7.4 (m, 2H, <sup>Ar</sup>H)

<sup>13</sup>C-NMR: (125.77 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 59.39 (6-OCH<sub>3</sub>); 60.55 (4-OCH<sub>3</sub>); 60.75 (6-OCH<sub>3</sub>); 71.15 (C-6); 74.87 (C-5); 76.34 (C-3); 78.72 (C-4); 82.88 (C-2); 101.18 (C-1); 116.72; 122.60; 129.47; 157.17 (<sup>Ar</sup>C)

LC-MS t<sub>ret</sub> = 6,0 min

Gradientenprogramm:	0 min	20 % MeOH 50 % Wasser
	10 min	100 % MeOH

Fluß: 0,8 ml/min

Negativ-Scan, 40 eV, *m/z* [%] : 331.1 [15.6], 330.1 [100], 297.1 [47.8], 93.1 [43.0]

Name: Phenyl-2,3,4-trimethyl-β-D-glucopyranosid **31**

Ansatz: siehe Phenyl-2,4,6-trimethyl-β-D-glucopyranosid

Ausbeute: 11 %

<sup>1</sup>H-NMR: (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 3.18-3.32 (m, 3H, H-2, H-3, H-4); 3.33-3.41 (m, 1H, H-5); 3.57 (s, 3H, 4-OCH<sub>3</sub>); 3.65 (s, 6H, 2-OCH<sub>3</sub>, 3-OCH<sub>3</sub>); 3.73 (dd, 1H, J<sub>6a,6b</sub>=-12 Hz, H-6a); 3.89 (dd, 1H, H-6b); 4.81 (d, 1H, J<sub>1,2</sub>=7,5 Hz, H-1); 6.95-7.08 (m, 3H, <sup>Ar</sup>H); 7.22-7.34 (m, 2H, <sup>Ar</sup>H)

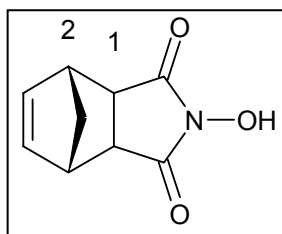
$^{13}\text{C}$ -NMR: (125.77 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 60.61 (4- $\text{OCH}_3$ ); 60.93 (2- $\text{OCH}_3$ , 3- $\text{OCH}_3$ ); 62.05 (C-6); 75.16 (C-5); 79.23 (C-4); 83.57 (C-2); 86.22 (C-3); 101.07 (C-1); 116.49; 122.75; 129.61; 157.02 ( $^{\text{Ar}}\text{C}$ )

MS: n.b.

Name: *N*-Hydroxy-5-norbornen-2,3-dicarboximid

Ansatz: Die Synthese wurde entsprechend einer Literaturmethode vorgenommen:<sup>169</sup> 121.6 g (1,3 mol) Hydroxylaminsulfat und 210 g (1,98 mol)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  wurden in 1 l Wasser gelöst und auf 50 °C erwärmt. Unter Rühren wurden 499 g (3.04 mol) 5-Norbornen-2,3-dicarbonsäureanhydrid eingetragen, auf 100 °C erwärmt und 1 h nachgerührt. Nach Abkühlen wurde mehrmals mit  $\text{CHCl}_3$  extrahiert, der Extrakt filtriert und das LM abgezogen.

Formel:



$^1\text{H}$ -NMR: (300.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 1.49 (d, 1H,  $J=8.85$  Hz,  $\text{CH}_2$ ); 1.73 (d, 1H,  $J=8.85$  Hz,  $\text{CH}_2$ ); 3.19 (s, 2H, H-1); 3.37 (s, 2H, H-2); 3.77 (s, b, 2H, N-OH,  $\text{H}_2\text{O}$ ); 6.05 (s, 2H, =CH-)

$^{13}\text{C}$ -NMR: (75.48 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 42.77 (C-2); 44.28 (C-1); 51.34 ( $\text{CH}_2$ ); 134.40 (=CH)

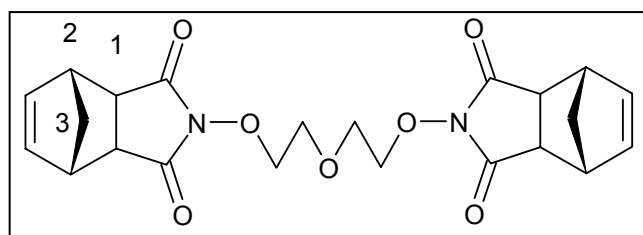
Name: 3-Oxapentan-1,5-dioxy-endo-2',3'-dicarboxydiimidonorbornen

Ansatz: Die Synthese wurde entsprechend einer Literaturmethode vorgenommen, die LM-Menge allerdings verringert:<sup>170</sup> 79,3 g 2,2'-Dichlordiethylether wurden in 1,5 l DMF gelöst, 298 g *N*-Hydroxy-5-norbornen-endo-2,3-dicarboximid und 192 g  $\text{K}_2\text{CO}_3$  zugegeben. Nach Rühren bei RT für ca.  $\frac{1}{2}$  h wurde auf 50 °C erwärmt und unter ständigem Rühren über 24 h umgesetzt.

Die Aufarbeitung erfolgte durch weitestgehendes Abziehen des LM am Rotationsverdampfer bei 70 °C Badtemperatur, Aufnehmen in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , dreimaliges Ausschütteln mit gesättigter NaCl-Lösung, Trocknen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , Filtrieren und Einrotieren. Der ölige Rückstand scheidet nach längerem Stehen allmählich Kristalle des Produktes ab. Die Kristallmasse wurde auf ein Filter gebracht und der Kolben mit Wasser nachgespült. Nach Auswaschen wurde auf Filterpapier abgepreßt.

Fp: 148 °C (Lit.: 144-146 °C)

Formel:



$^1\text{H-NMR}$ : (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 1.48 (d, 2H,  $J=9$  Hz, H-3); 1.74 (d, 2H,  $J=9$  Hz, H-3); 3.28 (m, 4H, H-2); 3.38 (m, 4H, H-1); 3.71 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{OCH}_2$ ); 4.10 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{ON}$ ); 6.13 (s, 4H, =CH)

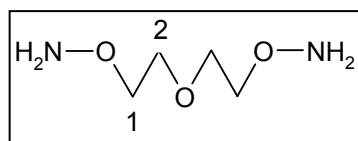
Name: 3-Oxapentane-1,5-dioxyamine

Ansatz: Die Synthese wurde entsprechend einer Literaturmethode vorgenommen:<sup>170</sup> 40,2 g (94 mmol) 3-Oxapentane-1,5-dioxy-endo-2',3'-dicarboxy-diimidonorbornen wurden in 540 ml EtOH gelöst und 28 g (450 mmol; 27 ml) 80 %-iges Hydrazinhydrat zugegeben. Die Lösung wurde 2 h unter Rückfluß am Sieden gehalten. Nach Abkühlen wurden die flüchtigen Anteile am Rotationsverdampfer abgezogen und der Rückstand an Kieselgel chromatographiert (Säulen 1 und 3). Als Laufmittel diente  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -MeOH (85/15, v/v). Nach Elution des Norbornen-2,3-dicarboxyhydrazides (weiße Kristalle) eluierte das Produkt, welches nach dem Einengen als gelbliches Öl erhalten wurde.

DC: Eluent:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -MeOH (85/15, v/v), Kieselgelplatten ohne Fluoreszenzindikator (Merck Kieselgel 60).  $R_f = 0,43$ . Die Detektion erfolgte mittels Sprühreagens und anschließendem Erhitzen (Heißluftfön). Sprühreagens: 1 g 4-Dimethylaminobenzaldehyd, 25 ml HCl conc., 75 ml MeOH.

Ausbeute: n.b. (nur reine Fraktion gesammelt)

Formel:



$^1\text{H-NMR}$ : (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 3.62 (m, 4H, H-2), 3.79 (m, 4H, H-1)

$^{13}\text{C-NMR}$ : (125.77 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 69.36 (2C, C-2), 74.58 (2C, C-1)

LC-MS: Trennung an XDB C-8-Säule (4,6 x 150 mm, Fa. Agilent) bei einem Fluß von 0,8 ml/min, Elution bei 2,0 min.

Gradientenprogramm:	0 min	10:90 MeOH:Wasser
	10 min	100 MeOH
	15 min	100 MeOH

Positiv-scan, 40 eV,  $m/z$  [%]: 137.1 [100]

Name: *N*9-(7-Amino-1,4,7-trioxaheptyl)-9*H*-9-carbazolcarboxamid (CCOA)

Ansatz: Die Synthese wurde entsprechend der Literaturmethode,<sup>151</sup> die Aufreinigung mittels semipräparativer HPLC vorgenommen:

→ Lösung 1: 0,58 g (2,53 mmol) Carbazol-9-carbonylchlorid wurden in 10 ml trockenem THF gelöst.

→ Lösung 2: 2,62 g (19,2 mmol) 3-Oxapentan-1,5-dioxamin wurden in 10 ml trockenem THF gelöst.

Innerhalb von 10 min wurde unter Rühren bei RT Lösung 1 zu Lösung 2 gegeben, der entstandene Niederschlag abfiltriert, in 0,5 M NaOH gelöst und mehrfach mit Ethylacetat extrahiert. Das Filtrat wurde mit den Extrakten vereinigt, mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und die LM bei RT abgezogen. Eine höhere Temperatur durfte nicht gewählt werden, weil es sonst infolge Reaktion mit Ethylacetat zur Bildung des acetylierten Produktes kommt. Anstelle der Chromatographie an Silicagel wurde das Produkt mittels semipräparativer HPLC abgetrennt. Es wurde eine RP-8-Säule (Macherey-Nagel, SP 125/10 Nucleosil 100-5 C8) bei einem Fluß von 3 ml/min verwendet. Folgende Geräte der HP 1050 Serie wurden eingesetzt: automatischer Probengeber, Gradientensystem mit Pumpen, UV-VIS-Detektor und HP 3395 / 3396 Integrator.

Gradientenprogramm:	0 min	20:80 MeOH:Wasser
	10 min	100 MeOH
	12 min	100 MeOH
	13 min	20:80 MeOH:Wasser
	15 min	20:80 MeOH:Wasser

Die darauf folgende Trennung erfolgte jeweils nach 15 min. Das CCOA wurde mit der Fraktion von 5 min bis 10 min abgenommen, das 3-Oxapentan-1,5-dioxamin zwischen 1,5 bis 3 min. Der Rückstand wurde in 5 ml THF gelöst und 0,5 ml einer 6,5 M etherischen HCl zugesetzt, wobei ein flockiger Niederschlag ausfiel. Die Mischung wurde über Nacht im Kühlschrank gelagert (4 °C), der amorphe weiße Niederschlag (CCOA · HCl) auf einer G-4 Mikrofritte abgesaugt und mit wenig gekühltem (ca. –20 °C) Et<sub>2</sub>O gewaschen. Nach kurzer Trocknung an Luft wurde unter Schutzgas gesetzt und im Dunkeln aufbewahrt.

Ausbeute: n.b.

LC-MS: Trennung an RP C-8-Säule bei einem Fluß von 0,8 ml/min, Elution bei 7,8 min.

Gradientenprogramm:	0 min	10:90 MeOH:Wasser
	10 min	100 MeOH
	15 min	100 MeOH

Positiv-scan, 40 eV, *m/z* [%]: 330.2 [100], 331.2 [17.5]

## 8 Anhang

### 8.1 Polymeranalytische Parameter von Celluloseproben und Cellulosederivaten

$P_w$ , berechnet aus den gewichtsmittleren Molmassen von Cellulosen und Cellulosederivaten. Bezugswerte für Berechnungen von  $\Delta P_w$ -Werten sind die Mittelwerte der  $P_w$  anaerob bei 70 °C in Pyridin synthetisierter CTC bzw. des Nitrates im Falle der Probe ES-1. Die entsprechenden  $P_w$  sind mit einem \* gekennzeichnet, wenn möglich werden Mittelwerte mehrerer  $P_w$ -Werte verwendet.

Derivate von ES-2 sowie ES-2 gelöst in DMAc-LiCl:

**Tab. 8.1 CTC von ES-2, synthetisiert in Pyridin (alle bei 70 °C), gemessen in THF**

	$P_w$	$\Delta P_w$ [%]	$P_n$	PDI
anaerob, ½ d, 10 min Ultraschall	1.628*	---	391	4,2
anaerob, ½ d, 10 min Ultraschall	1.653*	---	406	4,1
anaerob, ½ d	1.886	(+15)	624	3,0
anaerob, ½ d	1.792	(+9,2)	438	4,1
anaerob, ½ d, Chlorit-Vorbehandlung	1.622	-1,1	404	4,0
aerob, ½ d, Chlorit-Vorbehandlung	1.528	-6,9	360	4,3

**Tab. 8.2 CTC von ES-2, synthetisiert in DMSO (alle bei 70 °C), gemessen in THF**

anaerob, ½ d	799	-51,3	338	2,4
anaerob, ½ d	792	-51,7	361	2,2
+ Protonenschwamm, anaerob, ½ d	1.188	-27,6	217	5,5
+ Py·TFA, anaerob, ½ d	533	-67,5	145	3,7
+ Py·TFA + NMI, anaerob, ½ d	304	-81,5	121	2,5
14 d	243	-85,2	126	1,9

**Tab. 8.3 CTN von ES-2 (gemessen in THF) sowie von ES-2 direktgelöst**

Nitrat	1.690	+3,0	595	2,8
Cellulose, gelöst in DMAc-LiCl nach Voraktivierung in H <sub>2</sub> O und LMA	1.598	-2,6	219	7,3



Derivate von FS und FS gelöst in DMAc-LiCl:

**Tab. 8.4 CTC von FS, synthetisiert in Pyridin, gemessen in THF.**

Probe		$P_w$	$\Delta P_w$ [%]	$P_n$	PDI
anaerob, 70 °C, 1 d	a	2.340*	---	537	4,4
	b	2.283*	---	496	4,6
aerob 70 °C	1 d	2.302	-0,4	595	3,9
	2 d	2.184	-5,5	428	5,1
100 °C, 14 h	anaerob	2.069	-10,5	428	4,8
	aerob	2.047	-11,4	389	5,3
anaerob, 70 °C, 1 d, davor Reduktion mit $\text{NaBH}_4$	1 d	2.025	-12,4	514	3,9
	3 d	2.024	-12,4	498	4,1
aerob, 70 °C, ½ d, Zusatz von 0,5 mg $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ auf 100 ml Ansatz		2.048	-11,4	630	3,3
aerob, 70 °C, 2 d, davor 1 min Mahlung		1.988	-14,0	545	3,6
70 °C, 1 d, davor Chlorit-behandelt	anaerob	2.288	-1,0	558	4,1
	aerob	1.715	-25,8	532	3,2

**Tab. 8.5 CTC von FS, synthetisiert in DMSO, gemessen in THF.**

70 °C, 2 d	anaerob	2.010	-13,0	445	4,5
		2.104	-9,0	534	3,9
		2.159	-6,6	519	4,2
	aerob	1.769	-23,5	429	4,1
100 °C, aerob	1 d	1.969	-14,8	387	5,1
	2 d	1.878	-18,8	408	4,6
70 °C, aerob, davor Reduktion mit $\text{NaBH}_4$	4 h	2.057	-11,0	380	5,4
	5 h	1.922	-16,8	417	4,6
70 °C, anaerob, 2 d, davor Reduktion mit $\text{NaBH}_4$		1.904	-17,6	445	4,3
		1.785	-22,8	407	4,4
70 °C, aerob, 2 d, davor Reduktion mit $\text{NaBH}_4$		1.988	-14,0	629	3,2
		2.018	-12,7	497	4,1

**Tab. 8.6 CTN (gemessen in THF) von FS sowie FS direktgelöst.**

Nitrat	2.332	+0,9	809	2,9
FS in DMAc-LiCl (Variante A), 10 min LMA mit Ultraschall bei 60 °C	2.233	-3,4	465	4,8

Derivate von ES-1:**Tab. 8.7 CTN von ES-1, gemessen in THF.**

Probe	P <sub>w</sub>	ΔP <sub>w</sub> [%]	P <sub>n</sub>	PDI
Nitrat	2.220*	---	1.530	1,5

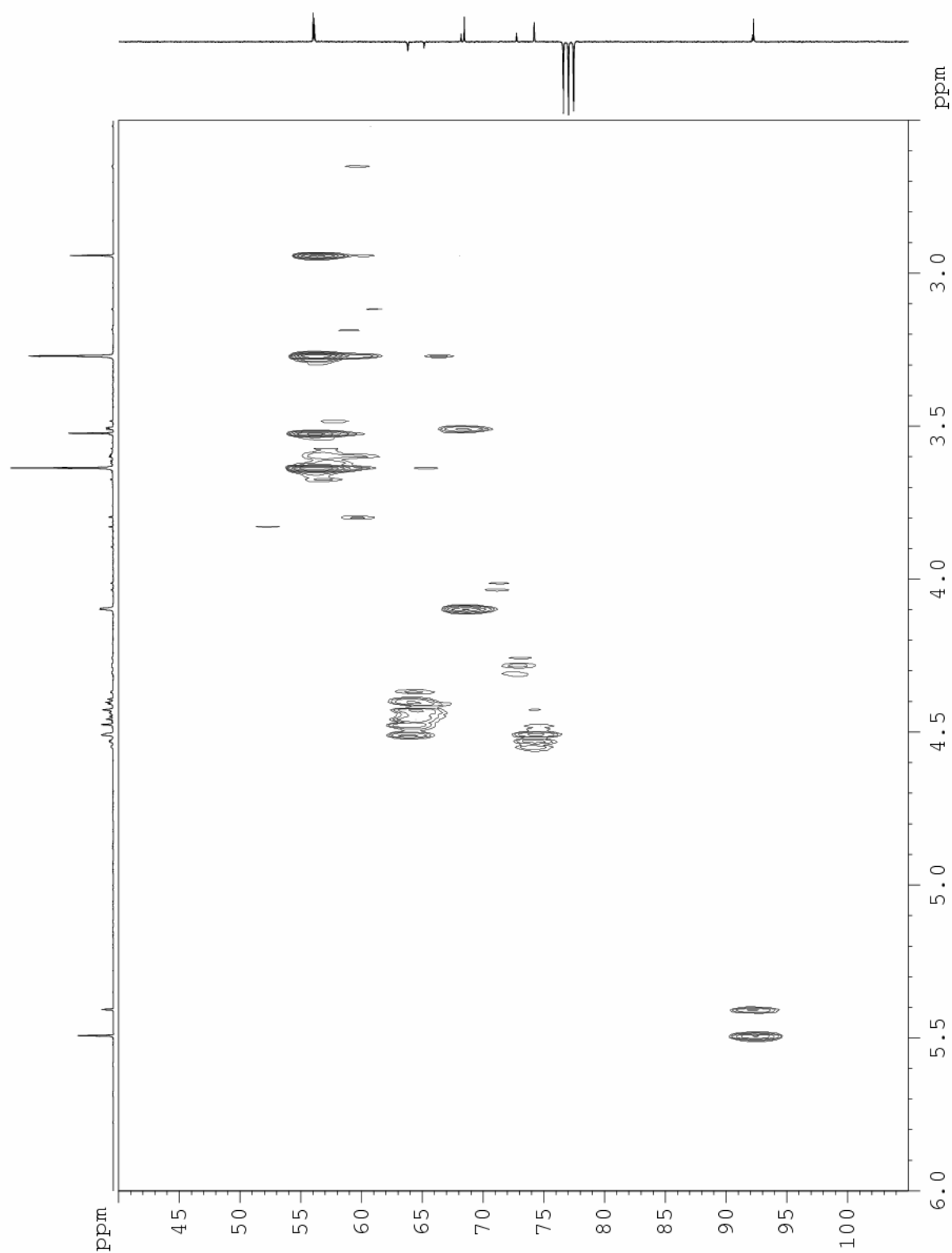
**Tab. 8.8 CTC von ES-1, synthetisiert in unterschiedlichen LM, gemessen in THF**

Pyridin, aerob, 90 °C, 24 h	1.841	-17,1	732	2,5
20 % LiClO <sub>4</sub> in Pyridin, aerob, 70 °C, 1 d	1.378	-37,9	721	1,9
	1.338	-39,7	869	1,5
DMSO, aerob, 70 °C, ½ d	542	-75,6	208	2,6
DMAc-LiCl, aerob, 70 °C, 5 h	1.153	-48,1	378	3,1

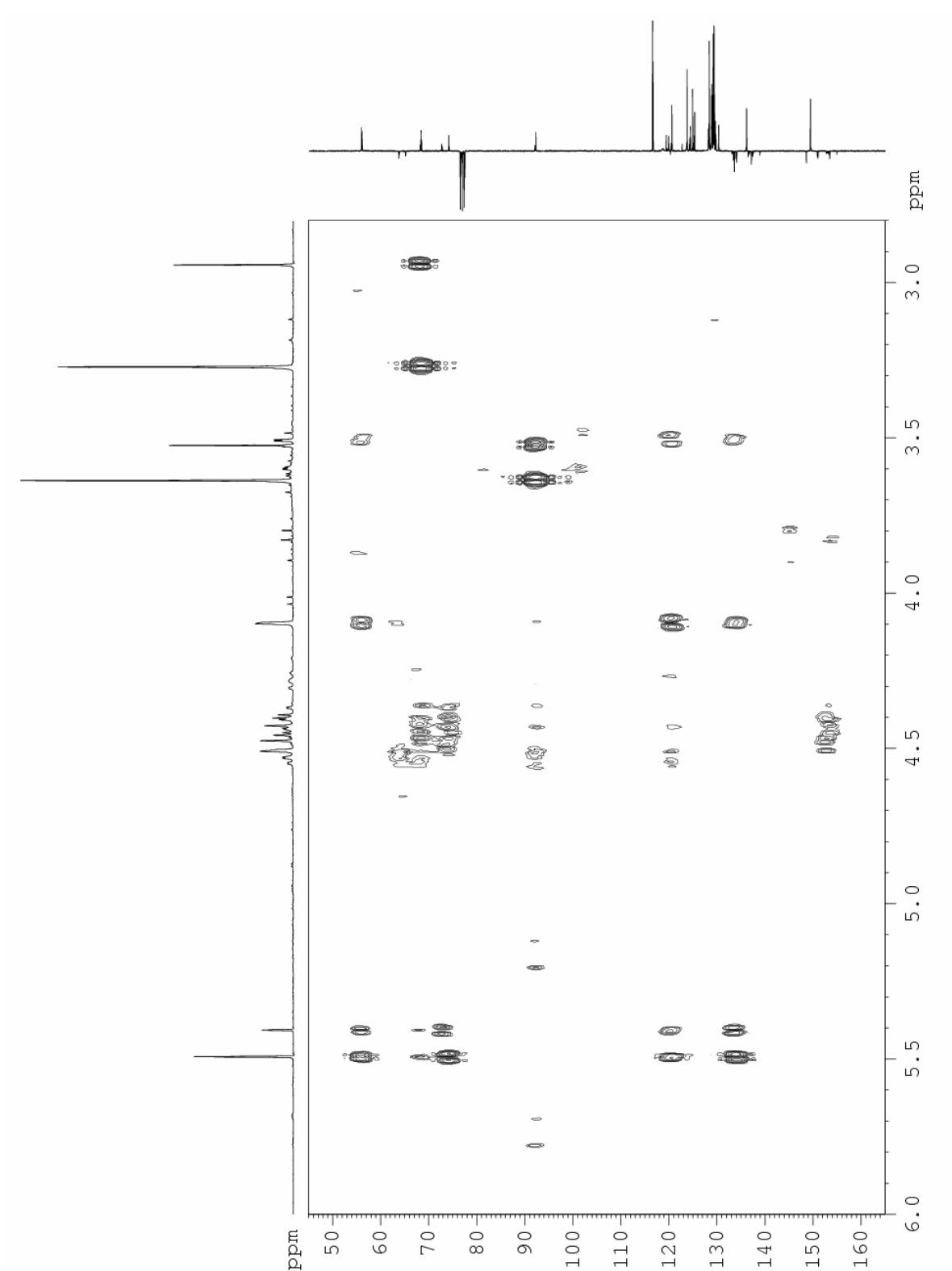
**8.2 Strukturbestimmung der Endioldicarbanilate mittels 2D-NMR****Tab. 8.9 Für 26 und 27 mittels COSY und HMBC ermittelte skalare Kopplungen.**

26				27			
<sup>2</sup> J	H-1	↔	C-2	<sup>2</sup> J	H-1	↔	C-2
<sup>3</sup> J	H-1	↔	C-3	<sup>3</sup> J	H-1	↔	C-3
<sup>4</sup> J	H-1	↔	C-4	<sup>4</sup> J	H-1	↔	C-4
<sup>3</sup> J	H-1	↔	C-5	<sup>3</sup> J	H-1	↔	C-5
<sup>3</sup> J	H-1	↔	C(OMe-1)	<sup>3</sup> J	H-1	↔	C(OMe-1)
<sup>4</sup> J	H-4	↔	C-1	<sup>4</sup> J	H-4	↔	C-1
<sup>3</sup> J	H-4	↔	C-2	<sup>3</sup> J	H-4	↔	C-2
<sup>2</sup> J	H-4	↔	C-3	<sup>2</sup> J	H-4	↔	C-3
<sup>3</sup> J	H-4	↔	H-5 (COSY)	<sup>3</sup> J	H-4	↔	H-5 (COSY)
<sup>3</sup> J	H-4	↔	C-6	<sup>3</sup> J	H-4	↔	C-6
<sup>3</sup> J	H-4	↔	C(OMe-4)	<sup>3</sup> J	H-4	↔	C(OMe-4)
<sup>3</sup> J	H-5	↔	C-1				
<sup>3</sup> J	H-5	↔	C-3	<sup>3</sup> J	H-5	↔	C-3
<sup>2</sup> J	H-5	↔	C-6				
<sup>2</sup> J	H-5	↔	C-4	<sup>2</sup> J	H-5	↔	C-4

$^4J$	H-6	$\leftrightarrow$	C-1	
$^4J$	H-6	$\leftrightarrow$	C-3	$^4J$ H-6 $\leftrightarrow$ C-3
$^3J$	H-6	$\leftrightarrow$	C-4	$^3J$ H-6 $\leftrightarrow$ C-4
$^2J$	H-6	$\leftrightarrow$	C-5	$^2J$ H-6 $\leftrightarrow$ C-5
$^3J$	H-6	$\leftrightarrow$	C=O (Carbanilat)	$^3J$ H-6 $\leftrightarrow$ C=O (Carbanilat)
$^3J$	C-1	$\leftrightarrow$	H(OMe-1)	$^3J$ C-1 $\leftrightarrow$ H(OMe-1)
$^3J$	C-4	$\leftrightarrow$	H(OMe-4)	$^3J$ C-4 $\leftrightarrow$ H(OMe-4)



**Abb. 8.1** HMQC-Spektrum des durch Carbanilierung von 24 in Pyridin gebildeten Gemisches der Endioldicarbanilate 26 und 27.



**Abb. 8.2** HMBC-Spektrum des durch Carbanilierung von 24 in Pyridin gebildeten Gemisches der Endioldicarbamate 26 und 27.

## 9 Literaturverzeichnis

- [1] CD Römpp Chemie Lexikon - Version 1.0, Stuttgart/New York: Georg Thieme Verlag, **1995**
- [2] Klemm, D.; Philipp, B.; Heinze, T.; Heinze, U.; Wagenknecht, W., *Comprehensive Cellulose Chemistry*, 1. Auflage, Wiley-VCH-Verlag GmbH, Weinheim, **1998**
- [3] Arndt, Karl-Friedrich, *Polymercharakterisierung*, Hanser, München, Wien, **1996**
- [4] Marx-Figini, M., *Die Makromolekulare Chemie* **1961**, 50, 196-219
- [5] Alexander, W.J.; Mitchell, R.L., *Analyt. Chem.* **1949**, 21, 1497-1500
- [6] Staudinger, H.; Mohr, R., *Chem. Ber.* **1937**, 70, 2296-2309
- [7] Philipp, B.; Linow, K.J., *Faserforsch. Textiltechn.* **1970**, 21, 13-20
- [8] Saake, B.; Patt, R.; Puls, J.; Linow, K.-J.; Philipp, B., *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **1992**, 61, 219-238
- [9] Hearon, W.M.; Hiatt, G.D.; Fordyce, C.R., *J. Am. Chem. Soc.* **1943**, 65, 829-833
- [10] Hearon, W.M.; Hiatt, G.D.; Fordyce, C.R., *J. Am. Chem. Soc.* **1943**, 65, 833-836
- [11] Hall, D. M.; Horne, J. R., *Journal of Applied Polymer Science* **1973**, 17, 3727-3732
- [12] Valtasaari, L.; Saarela, K., *Paperi ja Puu* **1975**, 57, 5
- [13] Schroeder, L.R.; Haigh, F.C., *Tappi* **1979**, 62, 103-105
- [14] Wood, B.F.; Conner, A.H.; Hill, C.G., *Journal of Applied Polymer Science* **1986**, 32, 3702-3712
- [15] Rantanen, T.; Färm, P.; Sundquist, J., *Paperi ja Puu* **1986**, 57, 634
- [16] Lauriol, J.-M.; Froment, P.; Pla, F.; Robert, A., *Holzforschung* **1987**, 41, 109-113
- [17] Evans, R.; Wearne, R.H.; Wallis, A.F.A., *Journal of Applied Polymer Science* **1991**, 42, 821-827
- [18] Evans, R.; Wearne, R.H.; Wallis, A.F.A., *Journal of Applied Polymer Science* **1991**, 42, 813-820
- [19] Evans, R.; Wearne, R.H.; Wallis, A.F.A., *Journal of Applied Polymer Science* **1989**, 37, 3291-3303
- [20] Lapierre, L.; Bouchard, J., *Proc. 6<sup>th</sup> ISWPC*, L 6-1 – L 6-6, Montreal, Canada, **1997**
- [21] Terbojevich, M.; Cosani, A.; Camilot, M.; Focher, B., *Journal of Applied Polymer Science* **1995**, 55, 1663-1671
- [22] Schelosky, N.; Röder, T.; Baldinger, T., *Das Papier* **1999**, 53, 728-738

- [23] Rosenau, T.; Potthast, A.; Hofinger, A.; Sixta, H.; Kosma, P., *Holzforschung* **2001**, 55, 661-666
- [24] Potthast, A.; Rosenau, T.; Sartori, J.; Sixta, H.; Kosma, P., *Polymer* **2003**, 44, 7-17
- [25] Pionteck, H.; Berger, W.; Morgenstern, B.; Fengel, D., *Cellulose* **1996**, 3, 127-139
- [26] Sjöholm, E.; Gustafsson, K.; Eriksson, B.; Brown, W.; Colmsjö, A., *Carbohydrate Polymers* **2000**, 41, 153-161
- [27] Potthast, A., Originalmitteilung, **2003**
- [28] Herlinger, H.; Hengstberger, M., *Lenzinger Berichte* (Heft 59) **1985**, 96-104
- [29] Krässig, H.A., *Cellulose - Structure, Accessibility and Reactivity* (Ed.: Krässig, H.A.), Yverdon: Gordon and Breach Sci. Publ. S.A., **1993**
- [30] [29], 10
- [31] Purz, H.J.; Fink, H.-P., *Acta Polymerica* **1983**, 34, 546-558
- [32] Schleicher, H.; Loth, F.; Lukanoff, B., *Acta Polymerica* **1989**, 40, 170-177
- [33] Marchessault, R.H.; Liang, C.J., *J. Polym. Sci.* **1960**, 43, 71-84
- [34] Blackwell, J.; Kolpak, F.J.; Gardner, K.H., *Cellulose Chemistry and Technology* (Ed.: Arthur, C.J.), ACS Symp. Series No. 48, 42, ACS, Washington **1977**
- [35] Prati, G.; Focher, B.; Sarto, V., *Lenzinger Berichte* **1985**, Heft 59, 118-124
- [36] Morgenstern, B., *Habilitation*, Technische Universität Dresden **2000**, 24
- [37] [2], 151-155
- [38] [29], 236
- [39] Fischer, K., Originalmitteilung
- [40] Cheek, L.; Struszczyk, H., *Cellul. Chem. Technol.* **1980**, 14, 893
- [41] [2], 83-129
- [42] Philipp, B.; Dan, D.C.; Fink, H.-P.; Kasulke, U.; Loth, F., *Plaste Kautsch.* **1981**, 28, 481-485
- [43] Ranby, B.G.; Marchessault, R.H., *J. Polym. Sci.* **1959**, 36, 561-564
- [44] Luetzow, A.E.; Theander, O., *Svensk Papperstidn.* **1974**, 77, 312-316
- [45] Lewin, M.; Epstein, J.A., *J. Polym. Science* **1962**, 58, 1023-1037
- [46] Fengel, D.; Przyklenk, M.; Wegener, G., *Das Papier* **1976**, 30, 240-243
- [47] Lindberg, B.; Lönngren, J.; Svensson, S., *Advan. Carbohydr. Chem.* **1975**, 31, 185-240
- [48] Fischer, S.; Voigt, W.; Fischer, K., *Cellulose* **1999**, 6, 213-219
- [49] Leipner, H., *Dissertation*, Technische Universität Bergakademie Freiberg **2002**
- [50] [2], 198
- [51] Backa, S.; Gierer, J.; Reitberger, T.; Nilsson, T., *Holzforschung* **1992**, 46, 61-67

- [52] Strlic. M.; Kolar, J.; Zigon, M.; Pihlar. B.; *J. Chromatography A* **1998**, 805, 93-99
- [53] Heinze, T.; Klemm, D.; Loth, F.; Nehls, I., *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* **1990**, 178, 95-107
- [54] Nabar, G.M.; Padmanabhan, C.U., *Proc. Indian Acad. Sci.* **1950**, 32A, 212-231
- [55] Battenberg, E.; Berg, A., *Chem. Ber.* **1953**, 86, 640-645
- [56] Alfredsson, B.; Czerwinsky, W.; Samuelson, O., *Svensk Papperstid.* **1961**, 64, 812-814
- [57] Petterson, S.; Samuelson, O.; *Svensk Papperstid.* **1968**, 71, 429-431
- [58] Smelstorius, J.A., *Holzforschung* **1972**, 36, 92-96
- [59] Kocher, F., Ph. D. Thesis, University of Strasbourg **1952** (zit. in 58)
- [60] Isogai, A.; Kato. Y; *Cellulose* **1998**, 5, 153-164
- [61] Tahiri, C.; Vignon, M.R., *Cellulose* **2000**, 7, 177-188
- [62] Kocar, D.; Strlic, M.; Kolar, J.; Pihlar, B., Online-Publikation, Springer-Verlag **2002**
- [63] Kleinert, T.N., *Holzforschung und Holzverwertung* **1969**, 21, 133
- [64] Kleinert, T.N.; Marraccini, L.M., *Svensk Papperstid.* **1966**, 69, 69-71 und 159-160
- [65] Fuhrmann, A.; Li, X.-L.; Rautonen, R.; *Journal of Pulp and Paper Science* **1997**, 23, 487-493
- [66] Sjöström, E., *Paperi ja Puu* **1981**, 63, 438
- [67] Sawyer, D.T., *The International Series Of Monographs On Chemistry*, 26. *Oxygen Chemistry*, Oxford University Press, Inc. **1991**
- [68] Belitz, H.D.; Grosch, W., *Lehrbuch der Lebensmittelchemie*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 4. Auflage **1992**
- [69] Muggli, R., *Cell. Chem. Technol.* **1968**, 2, 549
- [70] Hess, K.; Kiessig, H.; Gundermann, Z., *Z. Phys. Chem.* **1941**, B49, 64-82
- [71] Hess, K.; Steurer; Fromm, *Kolloid-Z.* **1942**, 98, 148, 291
- [72] Philipp, B., *Dissertation*, Technische Universität Dresden, **1952**
- [73] Hon, N.S., *J. Appl. Polym. Sci.* **1979**, 23, 1487-1499
- [74] [2], 104-107
- [75] [2], 123
- [76] Fischer, K.; Goldberg, W.; Wilke, M., *Lenzinger Berichte* **1985**, Heft 59, 32-39
- [77] Fischer, K.; Schmidt, I.; Fischer, S., *Das Papier* **1997**, 629-636
- [78] Pekel, N.; Yoshii, F.; Kume, T.; Güven, O.; *Carbohydrate Polymers* **2004**, 55, 139-147
- [79] Kujirai, C., *Sen'i Gakkaishi* **1965**, 21, 631-634
- [80] Philipp. B.; Stöhr. W.; *Faserforschung und Textiltechnik* **1977**, 28, 355-361
- [81] Back, E.L.; *Pulp and Paper Magazin of Canada* **1967**, T165-T171



- [82] Schläfer, H.L.; Schaffernicht, W., *Angew. Chem.* **1960** 72, 618-626
- [83] Sutter, W.; Burchard, W., *Macromol. Chem.* **1978**, 179, 1961-1980
- [84] Gupta, A.K.; Marchal, E.; Burchard, W., *Macromolecules* **1975**, 8, 843-849
- [85] Schulz, L.; Burchard, W., *Das Papier* **1993**, 1-9
- [86] Kasabo, F.; Kanematsu, T.; Nakagawa, T.; Sato, T.; *Macromolecules* **2000**, 33, 2748-2756
- [87] Burchard, W.; Husemann, E., *Makromol. Chem.* **1961**, 44-46, 358-387
- [88] Dieterich, D., *Polyurethane [(Poly(carbamidsäureester))]* in: *Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Makromolekulare Stoffe*, Band E20, Erweiterungs- und Folgebände zur 4. Auflage, Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York **1987**, 1561 ff
- [89] Goissedet, P.E.C., *U.S. Patent* 1,357,450 (November 2, **1920**)
- [90] Gesellschaft für Chemische Industrie, Basel, *Swiss Patent* 142,749 (December 16, **1930**)
- [91] Malm, C.J.; Nadeau, G.F., *U.S. Patent* 1,991,107 (February 12, 1935)
- [92] Thiele, L., *Acta Polymerica* **1979**, 30, 323-342
- [93] Brewer, R.J.; Tanghe, L.J.; Bailey, S.; Burr, J.T., *J. Polym. Sci. (A-1)* **1968**, 6, 1697-1704
- [94] Kutsenko, L.I.; Gromova, W.W.; Klenkova, N.I., *Zh. Prikl. Khim.* **1974**, 47, 1838-1841
- [95] Lauriol, J.-M.; Comtat, J.; Froment, P.; Pla, F.; Robert, A., *Holzforschung* **1987**, 41, 165-169
- [96] Lauriol, J.-M.; Froment, P.; Pla, F.; Robert, A., *Holzforschung* **1987**, 41, 215-224
- [97] Timell, T.E.; Whistler, R.L. (Ed.), *Methods in Carbohydrate Chemistry*, Volume 5, Academic Press, New York, London, **1965**
- [98] Sjöholm, E.; Gustafsson, K.; Pettersson, B., *Proc. 8<sup>th</sup> Intl. Symp. Wood and Pulp Chem.*, Helsinki, Finland, Vol. III: 149-153, **1995**
- [99] Kim, C.J.; Hamielec, A.E.; Benedek, A., *J. Liq. Chrom.* **1982**, 5, 425-441
- [100] Burchard, W., *Advances in Polymer Science* **1999**, 143, 113-194
- [101] Demeter, J.; Mormann, W.; Schmidt, J.; Burchard, W., *Macromolecules* **2003**, 35, 5297-5303
- [102] Wagenknecht, W., *Dissertation*, Akademie der Wissenschaften (DDR) **1976**
- [103] Philipp, B.; Schleicher, H.; Wagenknecht, W., *Faserforsch. Textiltech.* **1973**, 24, 106-112
- [104] Kunze, J.; Fink, H.-P., *Das Papier* **1999**, 753-764
- [105] McCormick, C.; Lichatowich, D.K., *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.* **1979**, 17, 479-484
- [106] Philipp, B.; Linow, K.-J., *Zellstoff Papier* **1965**, 321-326

- [107] Fischer, K., Schmidt, I., Originalmitteilung
- [108] Matissek, R.; Schnepel, F.-M.; Steiner, G.; Lebensmittelanalytik. Grundzüge, Methoden, Anwendung, Berlin: Springer-Verlag, 2. korrigierte Auflage (**1992**)
- [109] Angyal, S.J.; *Topics in Current Chemistry* **2001**, Vol. 215, 1-14
- [110] Painter, T.; Larsen, B., *Acta Chem. Scand.* **1973**, 27, 1957-1962
- [111] Holst, G., *Chem. Rev.* **1954**, 54, 169-194
- [112] Paulson, J.C., *Tappi* **1962**, 45, 933-936
- [113] Gilmont, P.L., *Tappi, General Section* **1968**, 51, 62A-66A
- [114] Gordon, G.; Kieffer, R.G.; Rosenblatt, D.H., *Progr. Inorg. Chem.* **1972**, 15, 201-286
- [115] Hoignè, J.; Bader, H., *Water Res.* **1994**, 28, 45-55
- [116] Nevell, T.P., *Oxidation*. in: Whistler, R.L.; Green, J.W.; BeMiller, J.N.; Wolfrom, M.L., *Methods in Carbohydrate Chemistry*, Volume 3, Academic Press, New York and London **1963**, 164-185
- [117] Jeanes, A.R.; Isbell, H.S., *J. Res. Nat. Bur. Standards* **1941**, 27, 125
- [118] Ditz, H., *Chemiker Zeitung* (Nr. 68), **1907**, 833
- [119] Kuzuya, M.; Yamauchi, Y.; Kondo, S.-I., *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 8051-8059
- [120] Pfitzner, K.E.; Moffatt, J.G., *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 5661
- [121] Fenselau, A.H.; Moffatt, J.G., *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 1762-1765
- [122] Benoit, R.L.; Boulet, D.; Sèguin, L.; Fréchette, M., *Can. J. Chem.* **1985**, 63, 1228
- [123] Aspinall, G.O.; Barron, P.E., *Can. J. Chem.* **1972**, 50, 2203-2210
- [124] Halle, J.-C.; Lechierre, J.; Terrier, F., *Can. J. Chem.* **1996**, 74, 613-620
- [125] Chmurzynski, L.; Warnke, Z., *Aust. J. Chem.* **1993**, 46, 185-194
- [126] Hibbert, F., *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1974**, 2, 1862-1866
- [127] Staab, H.A.; Saupe, T., *Angew. Chem.* **1988**, 100, 895-909
- [128] [2], 12
- [129] Philipp, B.; Rehder, W.; Lang, H., *Das Papier* **1965**, 19, 1-9
- [130] Pouchert, C.J.; Behnke, J.; The Aldrich Library of <sup>13</sup>C and <sup>1</sup>H FT NMR Spectra, Edition I, Volume II, 1368, **1993**
- [131] Steger, W.E.; Dathe, K.; Herzsuh, R.; Mehlhorn, A.; Müller, B.; Müller, E., *Strukturanalytik*, 1. Auflage, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie GmbH, Leipzig, Stuttgart **1992**
- [132] Friebolin, H., *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie*, Wiley-VCH, 3. Auflage **1999**
- [133] Martin, D.; Hauthal, H. G., *Dimethylsulfoxid*, Akademie-Verlag Berlin **1971**
- [134] Olah, G.A.; Vankar, Y.D.; Arvanaghi, M., *Synthesis*, **1980**, 141-142

- [135] Kötzt, J.; Philipp, B.; Nehls, I.; Heinze, Th.; Klemm, D., *Acta Polym.* **1990**, *41*, 333-338
- [136] Dieckmann, W.; Breest, F., *Chem. Ber.* **1906**, *39*, 3052-3055
- [137] Naegeli, C.; Tyabji, A., *Helv.* **1935**, *18*, 142
- [138] Naegeli, C.; Tyabji, A., *Helv.* **1934**, *17*, 931
- [139] Carleton, P.S.; Farrissey, W.J., Jr., *Tetrahedron Lett.* **1969**, *40*, 3485-3488
- [140] Sorenson, W.R., *J. Org. Chem.* **1959**, *24*, 978-980
- [141] Pummerer, R., *Chem. Ber.* **1910**, *43*, 1401-1412
- [142] Tillett, J.G., *Chem. Rev.* **1976**, *76*, 747-772
- [143] Claus, P.; Vycudilik, W.; *Tetrahedron Lett.* **1968**, *32*, 3607-3610
- [144] Potthast, A.; Rosenau, T.; Kosma, P.; Chen, C.-L.; Gratzl, J. S., *Holzforschung* **2000**, *54*, 101-103
- [145] Hellmann; Teichmann, *Chem. Ber.* **1956**, *89* 1134-1147
- [146] [68], 227
- [147] Röhring, J.; Potthast, A.; Lange, T.; Rosenau, T.; Adorjan, I.; Hofinger, A.; Kosma, P., *Carbohydrate Research* **2002**, *337*, 691-700
- [148] Rehder, W.; Philipp, B.; Lang, H., *Das Papier* **1965**, 502-509
- [149] Röhring, J.; Potthast, A.; Rosenau, T.; Lange, T.; Ebner, G.; Sixta, H.; Kosma, P., *Biomacromolecules* **2002**, *3*, 959-968
- [150] Röhring, J.; Potthast, A.; Rosenau, T.; Lange, T.; Borgards, A.; Sixta, H.; Kosma, P., *Biomacromolecules* **2002**, *3*, 969-975
- [151] Röhring, J.; Potthast, A.; Rosenau, T.; Lange, T.; Borgards, A.; Sixta, H.; Kosma, P., *Synlett* **2001**, No. 5, 682-684
- [152] Theander, O., *Acta Chem. Scand.* **1958**, *12*, 1897-1905
- [153] Lindberg, B.; Theander, O., *Acta Chemica Scandinavica* **1957**, *11*, 1355-1358
- [154] Speck, J.C. Jr., *Adv. Carbohydr. Chem.* **1958**, *13*, 63
- [155] Painter, T.; Larsen, B., *Acta Chem. Scand.* **1970**, *24*, 2366-2378
- [156] Painter, T.; Larsen, B., *Acta Chem. Scand.* **1970**, *24*, 2724-2736
- [157] Autorenkollektiv: Becker, H.G.O.; Domschke, G.; Fanghänel, E.; Fischer, M.; Gewalt, K.; Mayer, R.; Pavel, D.; Schmidt, H.; Schwetlick, K.; Berger, W.; Faust, J.; Gentz, F.; Gluch, R.; Müller, K.; Schollberg, K.; Seiler, E.; Zeppenfeld, G.; Fabian, J.; Frach, K.; Lohs, K.; Kläsz, V.; *Organikum, Organisch-chemisches Grundpraktikum*, Deutscher Verlag der Wissenschaften, 18. Auflage, Berlin **1990**, 396
- [158] Burchard, W.; Originalmitteilung **2003**
- [159] Arthur, J.C.; Hinojosa, O., *J. Polym. Sci., Part C* **1971**, *36*, 53-71
- [160] Back, E.L., *Pulp and Paper Magazin of Canada* **1967**, 165-171
- [161] Richtmyer, N. K., *J. Am. Chem. Soc.* **1939**, *61*, 1831-1832

- [162] Potthast, A.; Röhrling, J.; Rosenau, T.; Borgards, A.; Sixta, H.; Kosma, P., *Biomacromolecules* **2003**, 4, 743-749
- [163] Slavik, I.; Pasteka, M.; Kucerova, M., *Faserforsch. Textiltechn.* **1967**, 18, 4-8
- [164] Rosenau, T., Originalmitteilung, **2004**
- [165] Morawetz, H.; Oreskes, I., *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 2591
- [166] Röhrling, J., *Oxidative Modifikation und Fluoreszenzmarkierung von cellulosischen Substraten*, Dissertation, Universität für Bodenkultur Wien, **2002**
- [167] Herzog, S.; Dehnert, J., *Zeitschrift für Chemie* **1964**, 4, 1-11
- [168] Husemann, E.; Reinhardt, M., *Makromol. Chem.* **1962**, 57, 109-149
- [169] Zeeh, B.; Metzger, H., *Hydroxylamine*, Houben-Weyl, Band XI, 1192
- [170] Boturnyn, D.; Boudali, A.; Constant, J.-F.; Defrancq, E.; Lhomme, J., *Tetrahedron* **1997** 53, 5485-5492

## Erklärung:

Hiermit versichere ich, daß ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als diese kenntlich gemacht worden.

Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde zum Zwecke der Promotion vorgelegt und ist auch noch nicht veröffentlicht worden.

Ich bestätige, daß ich die Promotionsordnung der Fakultät Forst-, Geo- und Hydrowissenschaften der TU Dresden anerkenne.